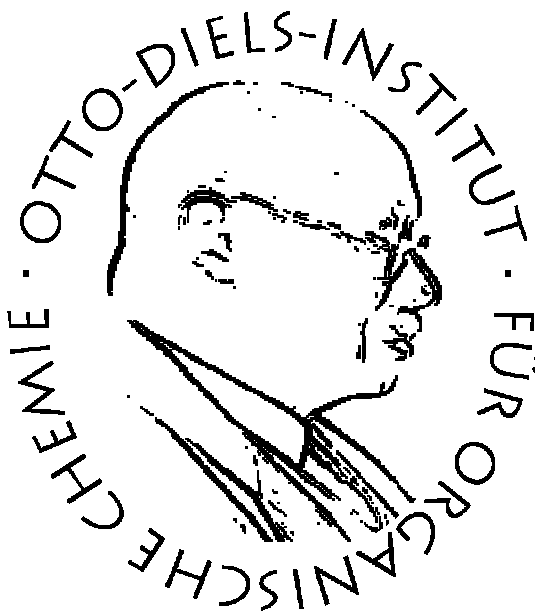


**Theoretische Untersuchungen von topologischen
und geometrischen Besonderheiten bei
Kohlenwasserstoffen**



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität

zu Kiel

vorgelegt von

Eva-Katrin Dorothea Mucke

Kiel 2010

Referent: Prof. Dr. R. Herges

Koreferent: Prof. Dr. B. Hartke

Tag der mündlichen Prüfung: 02.07.2010

Zum Druck genehmigt: 02.07.2010

Prof. Dr. Lutz Kipp, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Rainer Herges

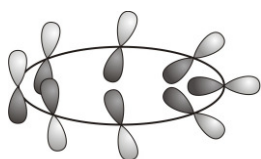
am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

im Zeitraum von September 2007 bis Mai 2010 angefertigt.

Kurzdarstellung

Verbindungen mit ungewöhnlichen topologischen oder geometrischen Parametern, die deutliche Abweichungen von konventionellen Molekülen aufweisen, bieten die Gelegenheit, ein besseres Verständnis für die Grundkonzepte der Organischen Chemie zu erhalten. Beispiele für solche außergewöhnlichen Verbindungen sind aromatische Möbiusstrukturen, aber auch ultralange kovalente Einfachbindungen. Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Potentialhyperfläche (PES)

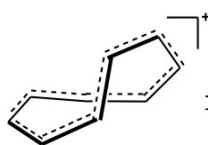


4n Möbiusaromaten

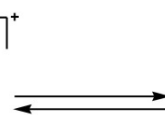


verschiedener geladener $[n]$ Annulene mit $4n$ π -Elektronen im Hinblick auf das Auffinden des globalen Minimums der Verbindungen sowie deren Charakterisierungen bezüglich Topologie, relativer Energie und Aromatizität. Die PES der

geladenen $[n]$ Annulene mit $(\text{CH})_n^{m+}$ oder $(\text{CH})_n^{m-}$ wurden mit unterschiedlichen Methoden untersucht. Die untersuchten Systeme waren die Annulenkationen ([9], [13], [17] sowie [21]) und Annulenanionen ([11], [15] und [19]), ebenso wie die Annulendikationen ([10], [14] und [18]) und Annulendianionen ([10], [14] und [18]), aber auch ein [36]Annulenderivat. Im Rahmen eines Kooperationsprojekts konnte sowohl experimentell als auch theoretisch unter

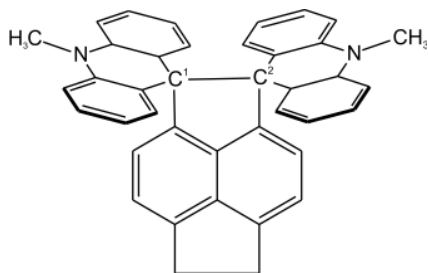


18a



18b

Verwendung von verschiedenen DFT, SCS-MP2 und Coupled-Cluster-Methoden, die Struktur des [9]Annulenkations **18** aufgeklärt werden. Das [9]Annulenkation liegt in zwei isomeren Formen **18a** und **18b** vor, welche vermutlich miteinander im Gleichgewicht stehen. Die Struktur **18a** ist eine verdrillte aromatische Möbiusspezies, während **18b** eine schwach anti- oder nichtaromatische Hückelspezies ist. Die globalen Minima der $(\text{CH})_{13}^+$ sowie $(\text{CH})_{14}^{2+}$ konnten als thermodynamisch und kinetisch stabile aromatische Möbiusisomere lokalisiert werden und stellen somit



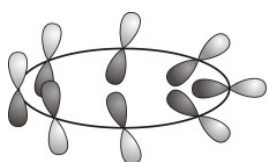
26

zukünftige vielversprechende Syntheseziele dar.

Zusätzlich konnte der Charakter der C-C-Bindung der Verbindung **26** (Bindungslänge: 1.791 Å bei 413 K und 1.771 Å bei 93 K) in dieser Arbeit bei Raumtemperatur als ultralange C-C-Einfachbindung klassifiziert werden, während der diradikalische Charakter der Bindung vernachlässigbar ist.

Abstract

Compounds with unusual topological and geometrical parameters, which exhibit substantial deviations of conventional molecules, could provide an opportunity to obtain a better understanding of basic concepts. Examples for such extraordinary compounds are aromatic Möbius structures as well as ultralong covalent single bonds. The aim of this project was the investigation of the potential energy



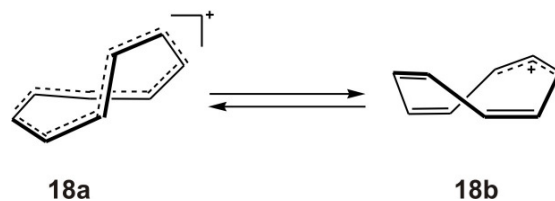
$4n$ Möbius aromatic compound



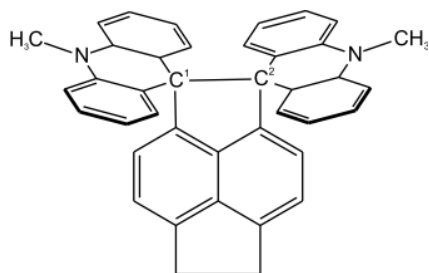
hypersurface (PES) of several charged $[n]$ annulenes with $4n$ π -electrons in order to find the global minimum of the compounds and characterize them with respect to the topology and aromaticity. The PES of the

charged $[n]$ annulenes for $(\text{CH})_n^{m+}$ or $(\text{CH})_n^{m-}$ annulene systems were explored by using various levels of theory. The annulene cations ([9], [13], [17] and [21]) and annulene anions ([11], [15], and [19]) as

well as the annulene dications ([10], [14], and [18]) and annulene dianions ([10], [14], and [18]), but also a [36]annulene derivative were investigated. In line with



a cooperation project the structure of the [9]annulene cation could be characterized by using several DFT, SCS-MP2 and coupled-cluster levels of theory. The [9]annulene cation **18** occurs in two different forms **18a** and **18b**, which probably are in an equilibrium. The structure **18a** is a twisted aromatic Möbius species, whereas **18b** is a weakly anti- or nonaromatic Hückel isomer. The global minima of the $(\text{CH})_{13}^+$ as well as $(\text{CH})_{14}^{2+}$ could be located as aromatic Möbius isomers, which were thermodynamically and kinetically stable and thus these promising candidates represent synthetic targets for the future.



26

Additionally, the character of the C-C-bond of the compound **26** (bond length: 1.791 Å at 413 K and 1.771 Å at 93 K) has been classified as an ultralong single bond at room temperature in this thesis, whereas the diradical character of the C-C bond is negligible.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. R. Herges für das interessante Thema, die Möglichkeit einer Promotion, die angenehme Arbeitsatmosphäre und die interessanten Diskussionen, Ideen und Anregungen.

Prof. Dr. U. Lüning und Dr U. Wille danke ich für die Möglichkeit eines Auslandsaufenthalts sowie die Unterstützung vor und während meiner Promotion.

Bei Dr. Götz Bucher, Prof. Dr. Stefan Grimme, Robert Huenerbein, Dr. Alexander Auer, Prof. Dr. Takanori Suzuki, Dr. Ali Mohebbi, Dr. Frank D. Sönnichsen und Dr. Christian Näther bedanke ich mich für die Kooperationen bei unterschiedlichen wissenschaftlichen Themen.

Auch bei meinem gesamten Arbeitskreis bedanke ich mich für die Unterstützung, insbesondere möchte ich mich bedanken bei Gaston Schaller, Dr. Jan Bornhöft, Jens Kubitschke, Jens Eckelmann und Dr. Torsten Winkler für das Korrekturlesen der Arbeit, Dr. Felix Köhler für die vielen „hochwissenschaftlichen“ Gespräche! Steffen Thies und Marscha Ried für ihre Hilfsbereitschaft und die „besonderen“ Sozialgespräche, die ich auch mit Franziska Otte, Sandra Ulrich, Anika Gehl, Britta Hartkopf, Tobias Tellkamp und Adrian Frey teilte.

Ich bedanke mich bei Hannelore Pohl und Regina Meinlschmidt, die mich in jeglicher Hinsicht unterstützt und aufgebaut haben.

Ein sehr großer Dank geht an das Rechenzentrum Kiel, insbesondere an Dr. Simone Knief, die immer das jeweilige Rechenproblem für mich lösen konnte.

Bei Sandra Nitz und Wilfried Wentorf bedanke ich mich, da sie mich in jeglicher Hinsicht während meines Studiums und der Promotion unterstützt haben.

Ein großer Dank geht an meine Eltern, die sich um die mentale, moralische und finanzielle Unterstützung gekümmert haben.

Am allermeisten bedanke ich mich bei meinem Freund Sven Barnack, der mich auch in schwierigen Zeiten unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	Möbiusschleifen	1
1.2	Aromatizität	4
1.2.1	Topologie	4
1.2.2	Historische Betrachtung des Begriffs Aromatizität	4
1.2.3	Möbiusaromatizität	6
1.3	Möbiusschleifen in der Chemie	8
1.3.1	Mikrokristallisation von Möbiusschleifen aus Niobselenid.....	9
1.3.2	Synthese des ersten möbiusaromatischen Kohlenwasserstoffs	10
1.3.3	Porphyrine mit Möbiustopologie	12
1.4	[4n]Annulene	16
1.4.1	Strukturelle Aufklärung des [9]Annulenkatons	16
1.4.2	Neutrale [4n]Annulene	18
1.4.2.1	[12]Annulen.....	18
1.4.2.2	[16]Annulen.....	19
1.4.2.3	[20]Annulen.....	20
1.5	Besondere C-C-Bindungslängen	21
2	AUFGABENSTELLUNG	23
3	METHODEN	26
3.1	Konformationssuche	26
3.1.1	Konformationssuche mittels der KONAN-Analyse.....	27
3.1.2	Monte-Carlo-Verfahren	31

3.1.3	CANE-Deskriptor-Methode	32
3.2	Berechnung der kinetischen Stabilität	34
3.3	Aromatizitätskriterien.....	37
3.3.1	Strukturelle Aromatizitätskriterien: Julg-Index, HOMA-Index.....	37
3.3.2	Magnetische Aromatizitätskriterien:MAGS, NICS	40
3.3.2.1	Magnetische Suszeptibilität χ_m	40
3.3.2.2	Kernunabhängige Verschiebung (Nucleus-Independent Chemical Shifts, NICS).....	40
3.4	Linking Number, Twist und Writhe	41
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	47
4.1	Is the [9]Annulene Cation a Möbius Annulene?	47
4.2	The [13]Annulene Cation is a stable Möbius Annulene Cation.....	68
4.3	Stability and Aromaticity of charged Möbius[4n]Annulenes	83
4.4	Single and Double Twisted [36]Annulenes, Synthesis and Calculations ..	125
4.5	Negligible diradical character for the ultralong C-C bond in 1,1,2,2-tetraarylpyracene derivatives at room temperature.....	149
4.5.1	Berechnungen der Anteile der elektronischen und sterischen Faktoren der ultralangen C-C-Einfachbindungen	166
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	171
6	LITERATURVERZEICHNIS	181
7	ANHANG	189
7.1	Abkürzungsverzeichnis.....	189

1 Einleitung

1.1 Möbiusschleifen

In den 70er Jahren entdeckten Wissenschaftler die mehrjährige afrikanische Pflanze *Oldenlandia affinis* (s. Abb. 1), die bei der Bevölkerung als Wehenmittel eingesetzt wurde.^[1] Aus der getrockneten Pflanze wurde ein grüner Sud, bezeichnet als Kalata-



Abbildung 1. Die Pflanze *Oldenlandia affinis*.^[2]

Kalata, gewonnen, der von den schwangeren Einheimischen bei Bedarf oral aufgenommen wurde. Bei damaligen Untersuchungen wurde ein Protein (Kalata B1) mit geringem Molekulargewicht identifiziert, welches die Kontraktion in der Gebärmutter auslöste. Aber erst 25 Jahre später konnte die besondere Topologie des Proteins aufgeklärt werden. Katala B1 ist das erste natürlich vorkommende makrocyclische Protein, welches die Struktur eines Möbiusbandes besitzt.^[3] Ein Möbiusband bzw. eine Möbiusschleife beschreibt eine zweidimensionale Struktur in der Topologie mit nur einer Seite und Kante sowie einer nicht orientierbaren Fläche. Um sich dieses mathematische Konstrukt zu veranschaulichen, nimmt man einen länglichen Papierstreifen, verdrillt die beiden Enden um 180° und klebt diese zusammen. So erhält man das Möbiusband, das im 19. Jahrhundert von Johann Benedict Listing^[4] und August Ferdinand Möbius^[5] unabhängig voneinander beschrieben wurde, wobei Listing seine Arbeit vier Jahre vor Möbius veröffentlichte (s. Abb. 2).



Abbildung 2. Johann Benedict Listing (links) und August Ferdinand Möbius (rechts).

Aufgrund des geringen gesellschaftlichen Stands von Johann Benedict Listing setzte sich der Name Möbiusband in Bezug auf seinen akademischen Kontrahenten jedoch durch. Nicht nur in der Mathematik fand das Möbiusband Beachtung, auch in anderen Wissenschaften wie in der Musik, der Literatur, den bildenden Künsten und der Technik wurde das Prinzip des Möbiusbandes aufgegriffen. Schon im Jahre 1747 schrieb Johann Sebastian Bach eine dem König Friedrich II. gewidmete 13-teilige Komposition mit dem Namen „Musikalisches Opfer“. Der Krebskanon „Canon Cancrians“, der in diesem Werk enthalten ist, ist ein musikalisches Palindrom für zwei Violinen, wobei die erste Stimme den Kanon vorwärts und die Zweite rückwärts spielt. Nimmt man die Partitur an den Enden, verdrillt diese um 180° und verbindet die Enden miteinander, entsteht ein endloser Kanon in Form einer Möbiusschleife (s. Abb. 3).



Abbildung 3. Das Palindrom „Canon Cancrians“ von Johann Sebastian Bach als Möbiusschleife.^[6]

In der Literatur ließen sich die Schriftsteller M. Gardner, W. H. Upson und A. J. Deutsch inspirieren und schrieben Kurzgeschichten über die Möbiusschleife, welche



Abbildung 4. Möbiusskulptur von Max Bill.^[8]

Möbiusschleifen u. a. die Möbiusskulptur, die im Open Air Museum in Belgien steht (s. Abb. 4).^[8] Der niederländische Grafiker und Künstler Maurits Cornelis Escher

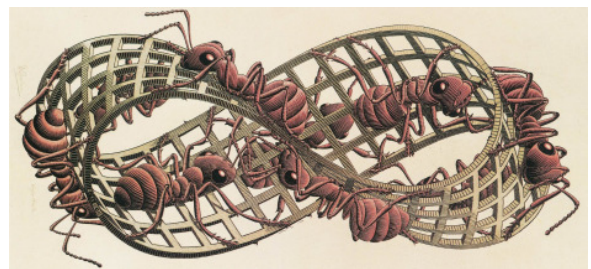


Abbildung 5. Möbiusband II von M. C. Escher.^[9]

(1898-1972) verarbeite das Möbiusband als Thema in seinen Arbeiten (s. Abb. 5).^[9] Im Gegensatz zu den obengenannten bildenden Künsten, bei denen der Nutzen der Möbiusbänder dem reinen Selbstzweck dient, gibt es mittlerweile auch technische Anwendungen, die sich das Prinzip der Möbiusbänder zunutze machen. Die Goodrich Corporation ließ sich das Förderband in Möbiusform patentieren, diese wurde eingesetzt, um eine gleichmäßige Abnutzung zu erzielen und so die Lebensdauer deutlich zu erhöhen. Auch Farbbänder von Schreibmaschinen nutzen dieses Prinzip. Ein weiteres Patent basierend auf der Form einer Möbiusschleife wurde vergeben: der Möbiuswiderstand. Diese sind spezielle elektrische Widerstände, die keine Induktivität aufweisen und vor allem in der Hochfrequenztechnik genutzt werden.^[10]

1.2 Aromatizität

1.2.1 Topologie

Der Begriff Topologie wurde von Johann Benedict Listing in seiner Veröffentlichung „Vorstudien zur Topologie“ geprägt.^[11] Diese mathematische Teildisziplin befasst sich mit den Eigenschaften von geometrischen Körpern, die von relativ allgemeinen Veränderungen wie z. B. Dehnen, Verzerren, Verbiegen oder Stauchen unabhängig sind. Der Begriff Topologie wird auch in der Chemie verwendet, unter anderem zur Unterscheidung zwischen Hückel- und Möbiustopologie. Die Hückeltopologie entspricht im klassischen Fall einem planaren Aromaten mit konjugierten Doppelbindungen. Die delokalisierten Elektronen bilden eine π -Wolke oberhalb und unterhalb der Ringebene. Bei der Möbiustopologie gibt es keinen oberen oder unteren Anteil mehr. Durch die Verdrillung um 180° gehen beide Bereiche ineinander über.

1.2.2 Historische Betrachtung des Begriffs Aromatizität

Zu den wichtigsten Grundkonzepten der organischen Chemie gehört zweifelsohne der Bereich der Aromatizität. Aromatische Verbindungen faszinieren schon lange die Wissenschaftler. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in den unterschiedlichen Systemen begründet, die als aromatisch klassifiziert werden (u. a. gehören dazu monocyclische und polycyclische Kohlenwasserstoffe, heterocyclische und organometallische Strukturen sowie cyclische organische Ionen, aber auch Fullerene). Viele Chemiker haben unterschiedliche Konzepte zur Charakterisierung aromatischer Systeme entwickelt, um die Eigenschaften und das chemisch-reaktive Verhalten von Aromaten beschreiben und auch vorhersagen zu können. Problematisch ist dabei, dass die Aromatizität weder theoretisch noch experimentell ermittelbar ist, sondern nur durch eine Vielzahl von verschiedenen Kriterien qualitativ und quantitativ bestimmt werden kann. Dies führte dazu, dass zahlreiche neue Kriterien entwickelt wurden, die zum Teil stark unterschiedliche Bereiche von aromatischen Verbindungen erfassten (geometrische, magnetische, energetische). Bei

einigen aromatischen Verbindungen, bei denen verschiedene Kriterien angewendet wurden, kam es sogar zu widersprüchlichen Aussagen bezüglich des aromatischen Zustands.^[12] Daher schlugen einige Wissenschaftler sogar vor, den Begriff Aromatizität durch mehrere andere zu ersetzen.^[13] Dies wurde jedoch aufgrund des langen historischen Hintergrunds und der erfolgreichen Anwendung aufgegeben. Die Geschichte des Begriffs Aromatizität begann schon Anfang des 19. Jahrhunderts, jedoch erst durch die Weiterentwicklung der Verbrennungsanalyse von Justus von Liebig konnte der höhere Kohlenstoffanteil bei aromatischen Substanzen im Vergleich zu aliphatischen bestimmt werden.^[14] Michael Faraday entdeckte 1825 den „Musteraromaten“ Benzol im Leuchtgas, indem er das bei der Verbrennung von Walöl entstehende Gas isolierte. Dadurch war es ihm möglich, die physikalischen Eigenschaften und die Zusammensetzung des Benzols zu bestimmen. Er schlug den Namen „Pheno“ vor, welches sich aus dem griechischen Wort *phainein* ableitet, was leuchten bedeutet.^[15] Über den strukturellen Aufbau des Benzols gab es verschiedene Auffassungen und zahlreiche Debatten bis 1865 August Kekulé vorschlug, dass die Kohlenstoffatome in einem Sechseck angeordnet sind, in dem sich Einfach- und



Abbildung 6.

Ouroboros.

Doppelbindungen abwechseln. Der Legende nach träumte Kekulé vom Ouroboros (s. Abb. 6), einer sich in den Schwanz beißenden Schlange und leitete hierbei die Idee ab.^[16] Später verbesserte er den Strukturvorschlag durch die Oszillationstheorie.^[17] Im Jahre 1931 veröffentlichte Hückel seine Habilitationsschrift „Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem“, wobei er die Theorie der Quantenmechanik in vereinfachter Form auf konjugierte π -Systeme anwandte und so

die Hückel-Regel aufstellte.^[18] Sie besagt, dass planare, monocyclische und vollständig konjugierte Kohlenwasserstoffe mit $(4n+2)$ π -Elektronen aromatische Systeme sind, wobei n Null oder eine beliebig ganze, positive Zahl ist. Die geschlossene Elektronenschale gibt dem System die außergewöhnliche Stabilität. Die p-Orbitale sind parallel angeordnet, überlappen mit den jeweiligen Nachbarorbitalen

und formen so, topologisch bezeichnet, einen Zylinder. Planare Systeme mit $4n$ π -Elektronen sind offenschalig und deswegen instabil, sie werden als antiaromatisch bezeichnet (s. Abb. 7 und Abb. 8).

1.2.3 Möbiusaromatizität

Im Jahre 1964 sagte Heilbronner voraus, dass cyclische $4n$ π -Elektronen Möbiussysteme stabil seien, da sie im Vergleich zu Verbindungen mit $4n$ π -Elektronen und Hückeltopologie eine abgeschlossene Elektronenschale besitzen.^[19] Die Hückel-Regel wird somit für Möbiusaromaten invertiert. Die 180° Verdrillung eines $[4n]$ -Systems führt zu einer Phasenumkehr in der Orbitalbasis des π -Systems. Durch die Verdrillung stehen die Orbitale nicht mehr exakt parallel zueinander sondern bilden einen Winkel ω (s. Abb. 7).

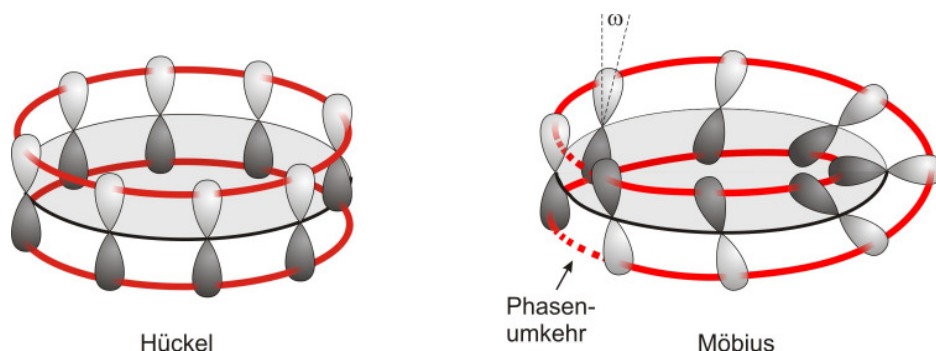


Abbildung 7. Darstellung der p-Orbitale von einem Hückel (links) bzw. idealisiertem Möbiussystem (rechts), inklusive Phasenumkehr.

Das Resonanzintegral β gibt in der Hückel-Theorie in einfachster Näherung interpretiert, die Stärke der Wechselwirkung zweier benachbarter p-Orbitale an. Die Energieniveaus der π -Orbitale der Systeme mit verschiedenen Topologien (Hückel und Möbius) können durch Gleichung 1 bzw. 2 dargestellt werden.

$$E_J = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi J}{N} \quad \text{für Hückel-}[N]\text{Annulene} \quad (1)$$

$$E_J = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi(2J+1)}{N} \quad \text{für Möbius-}[N]\text{Annulene} \quad (2)$$

E_j entspricht hierbei der π -Orbitalenergie, N steht für die Anzahl der p-Orbitale und für j kann 0, 1, 2...(N-1) eingesetzt werden. α bezeichnet das Coulomb-Integral, β das Resonanz-Integral.

Zur besseren visuellen Darstellung der Energieniveaus der π -Orbitale von $[4n+2]$ Annulensystemen bietet sich das Frost-Musulin-Diagramm an (s. Abb. 8).^[20] Hierbei wird ein Kreis mit dem Durchmesser 4β gezeichnet, dessen Kreismittelpunkt auf der Energieskala auf den Wert α gesetzt wird. In diesem Kreis wird das Polygon, welches dem System entspricht, eingefügt, wobei der tiefste Punkt des Kreises durch eine Ecke des Vielecks besetzt wird.

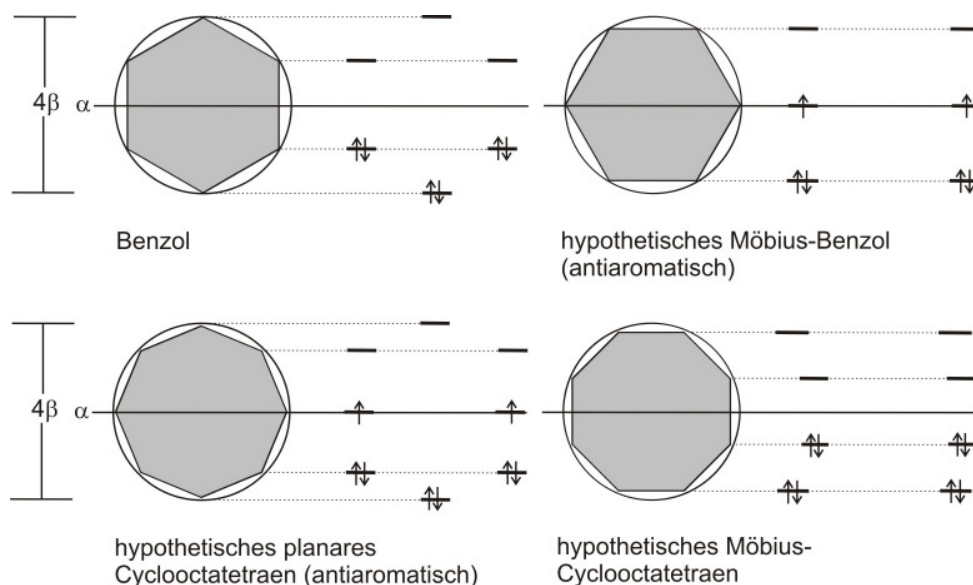


Abbildung 8. Darstellung der Frost-Musulin- (links) bzw. Zimmermann-Diagramme (rechts) mittels des Beispiels von Benzol (oben) sowie Cyclooctatetraen (unten).

Die Lage der Energieniveaus wird repräsentiert durch die Berührungspunkte des Kreises mit dem Polygon. Analog zu dem Frost-Musulin-Diagramm entwickelte H. E. Zimmermann ein Diagramm, welches die Energieniveaus der π -Orbitale von $[4n]$ Annulenverbindungen darstellt, indem er eine Kante des Polygons als tiefsten „Punkt“ des Polygons besetzte.^[21] Beim Frost-Musulin-Diagramm ist das energieärmste sowie das energiehöchste π -Orbital in geradzahligen Ringen nicht entartet, dadurch werden die bindenden Molekülorbitale bei Systemen mit $(4n + 2)$ π -Elektronen aufgefüllt (s. Abb. 8, Benzol). Verbindungen mit $4n$ π -Elektronen liegen formal als

Diradikale vor und zeigen antiaromatische Eigenschaften. Das Zimmermann-Diagramm verhält sich dazu entgegengesetzt. Systeme mit $4n$ π -Elektronen zeigen eine abgeschlossene Elektronenschale und aromatisches Verhalten, während $(4n + 2)$ Verbindungen eine offenschalige elektronische Struktur besitzen und dadurch instabil bzw. antiaromatisch sind.

1.3 Möbiusschleifen in der Chemie

Das erste molekulare Möbiusband in der Chemie wurde von D. M. Walba und seinen Mitarbeitern synthetisiert.^[22] Diese cyclisierten das Tris(tetrahydromethylethylen)-diolditosylat **1**, eine strickleiterartig verknüpfte Verbindung, unter Hochverdünnung und basischen Bedingungen zu einer cyclischen Verbindung **2** mit einer Ausbeute von 24 % sowie den Enantiomeren **3a** und **3b** (22 %), die die Form einer Möbiusschleife besitzen (s. Abb. 9).

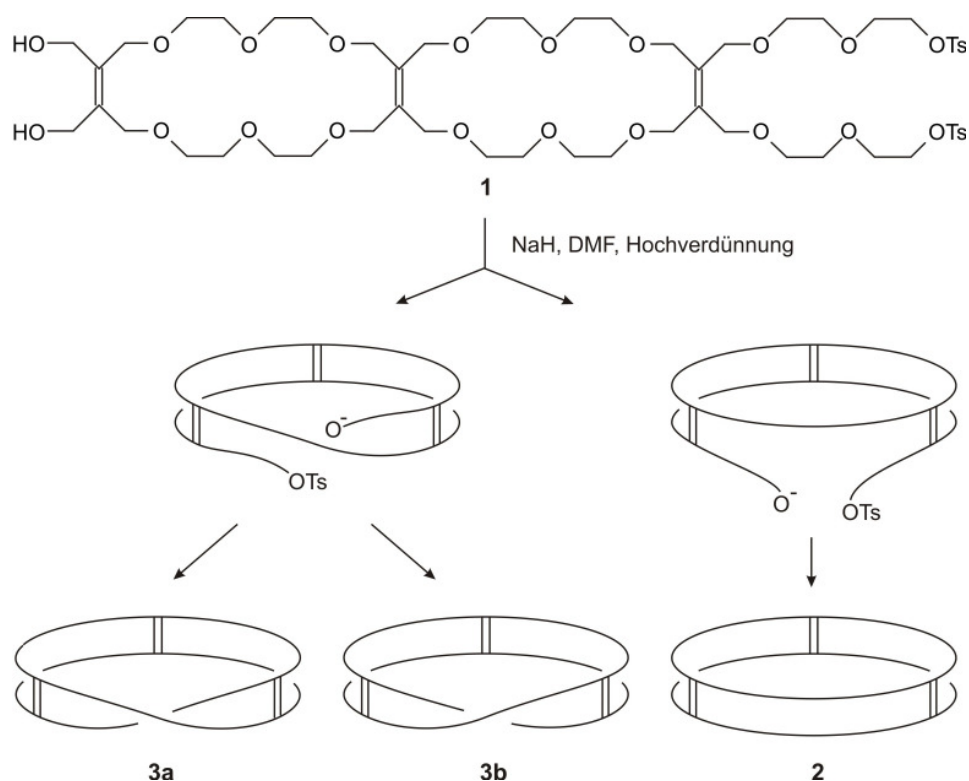


Abbildung 9. Das Tris(tetrahydromethylethylen)-diolditosylat **1** cyclisiert zu der zylindrischen Verbindung **2** sowie den Möbiusenantiomeren **3a** und **3b**.

Problematisch waren jedoch die spektroskopischen Untersuchungen, die zu keinem nennenswerten Erfolg führten, da die Isomere **3a**, **3b** und **2** aufgrund ihrer

Ähnlichkeiten nicht deutlich voneinander differenziert werden konnten. Die strukturelle Aufklärung der Isomere konnte mithilfe eines Kniffs erfolgen. Hierbei wurden die Doppelbindungen der Produkte durch Ozonolyse gespalten (s. Abb. 10).

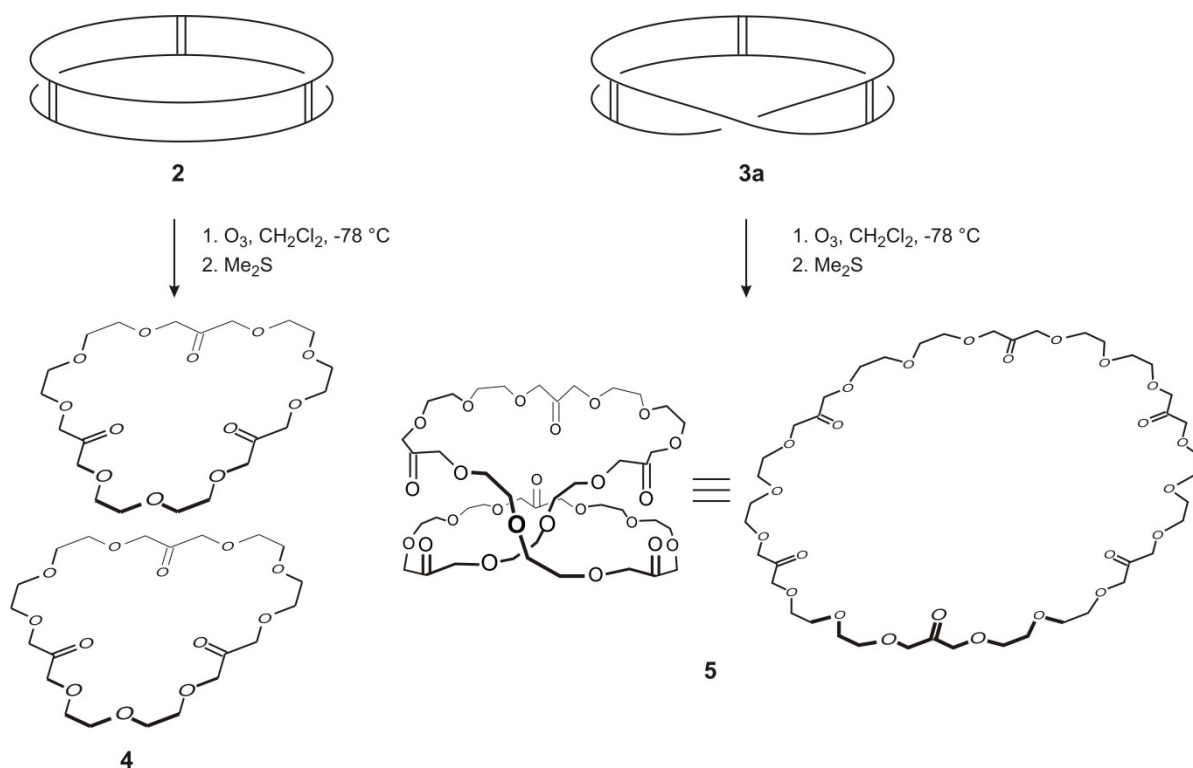


Abbildung 10. Spaltung der Doppelbindungen der Verbindungen 2 (links) und 3 (rechts) durch Ozonolyse.

Aus der cyclischen Verbindung entstanden zwei äquivalente cyclische Triketone 4, während bei der Ozonolyse des Möbiusbandes sich ein cyclisches Hexaketon 5 bildete, dessen Ring doppelt so groß war wie beim Möbiusisomer 3 (s. Abb. 10).

1.3.1 Mikrokristallisation von Möbiusschleifen aus Niobselenid

2002 wurde bei der Untersuchung von Niobselenid-Kristallen durch die SEM-Mikroskopie verschiedene Kristallisationsformen entdeckt, die Möbius- oder eine gürtelförmige Topologie besitzen (s. Abb. 11).^[23] Die verschiedenen Topologien konnten durch ihre unterschiedliche Bildung erklärt werden. Die Kristalle entstanden an der Oberfläche von Selentröpfchen. Wuchs ein Kristall zusammen, quasi als Band ohne Verdrillung, entstand ein Kristall mit gürtelförmiger Topologie.

Beim Kristall mit Möbiustopologie verdrillte sich das „Band“ vor dem Zusammenschluss um 180° . Bei einer zweifachen Verdrillung entstand wieder ein „gürtelförmiger Kristall“, der jedoch die Form einer Acht annahm (s. Abb. 11).

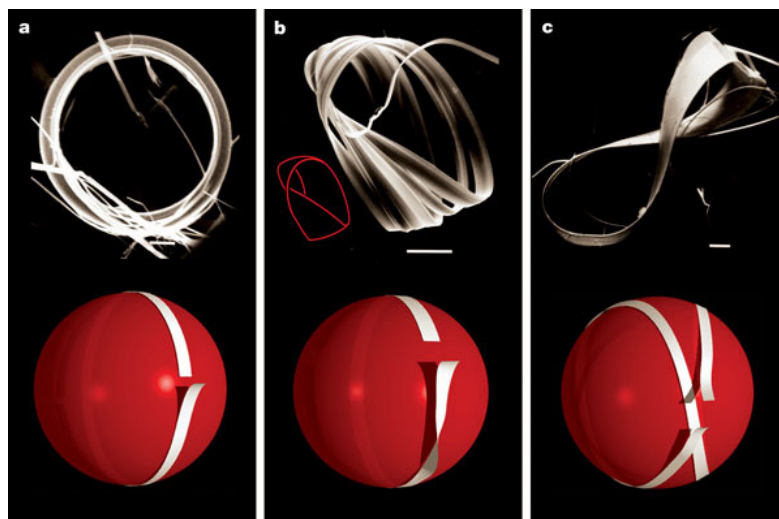


Abbildung 11. Niobselenid-Kristalle mit verschiedenen Topologien mittels SEM-Mikroskopie aufgenommen (oben) sowie eine schematische Darstellung ihrer Bildung (unten); a) Kristall mit gürtelförmiger Topologie (0° verdrillt); b) Kristall mit Möbius-Topologie (180° verdrillt); c) Kristall mit gürtelförmiger Topologie in Form einer Acht (360° verdrillt); die weißen Balken entsprechen einer Länge von $10\text{ }\mu\text{m}$.^[23]

1.3.2 Synthese des ersten möbiusaromatischen Kohlenwasserstoffs

Die Beschreibung von konjugierten π -Systemen mit Möbiustopologie als chemisches Konzept sowie die theoretische Existenz von Möbiusverbindungen postulierte E. Heilbronner im Jahre 1964.^[19] Erst 39 Jahre später gelang jedoch die Synthese eines möbiusaromatischen Annulenderivats, bei dessen Synthese verschiedene Schwierigkeiten auftraten, die überwunden werden mussten.^[24] Das System musste eine bestimmte Ringgröße aufweisen, die weder zu klein noch zu groß sein durfte. Bei zu kleinen cyclischen Verbindungen ist eine Verdrillung aufgrund der hohen Spannungsenergie nicht möglich, während bei zu großen Ringsystemen eine konformative bzw. konfigurative Flexibilität auftritt, welche einer Möbiusform ausweichen kann. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, entwickelten D. Ajami und R. Herges eine Strategie, um die Verdrillung zu stabilisieren.^[24] In

Möbiusaromaten gibt es zwei unterschiedliche Arten von konjugierten p-Orbitalen. Zum einen die „normale“ Konjugation, bei der die p-Orbitale senkrecht zur Ringebene stehen und die Kohlenstoffatome trigonal planar vorliegen, zum anderen die gürtelförmige Konjugation, bei der die p-Orbitale in der Ringebene angeordnet sind (s. Abb. 12). Bei Kombination beider Arten von Konjugation in einem System ist es möglich eine Möbiusverbindung zu erhalten.

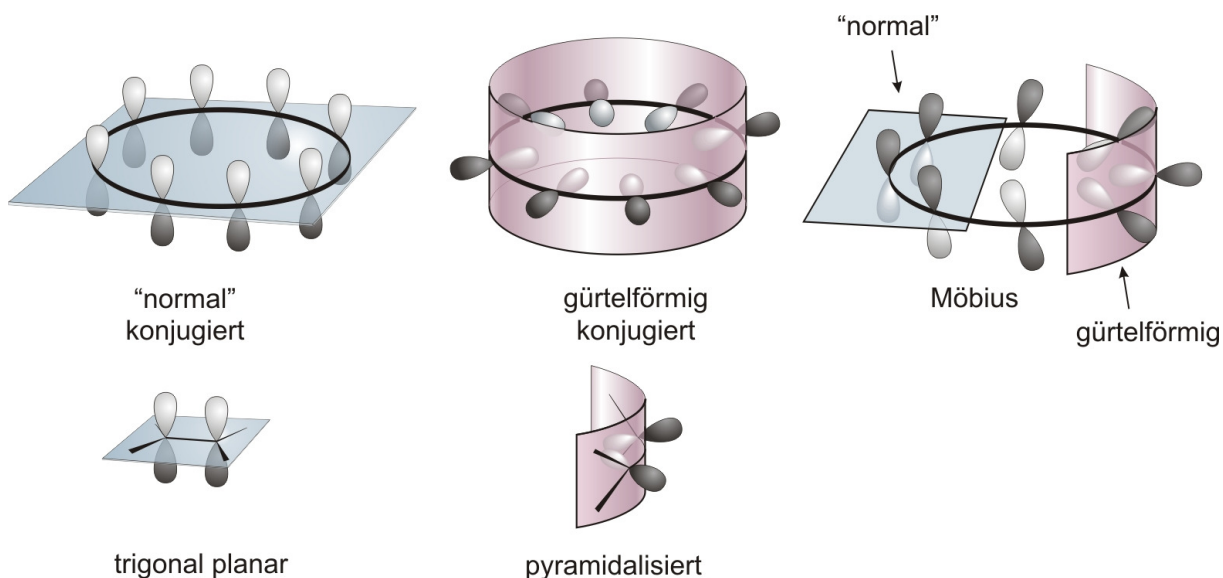


Abbildung 12. Strategie zur Stabilisierung des Möbiussystems, welches aus einem normal konjugierten sowie einem gürtelförmigen System besteht.

Als gürtelförmige Verbindung diente Tetradehydrodianthracen **6**, als normal konjugiertes System wurde das *syn*-Tricyclooctadien **7** (*syn*-TCOD), das ein Syntheseäquivalent für Cyclooctatetraen darstellte, eingesetzt. In einer photochemisch induzierten Metathesereaktion der zuvor genannten Verbindungen bildete sich ein leiterförmiges System **8**, das sequentiell den Ring elektrocyclisch öffnete (s. Abb. 13). Fünf verschiedene bianthrachinodimethan-modifizierte [16]Annulene **10** mit Hückel bzw. Möbiustopologie konnten erhalten werden.

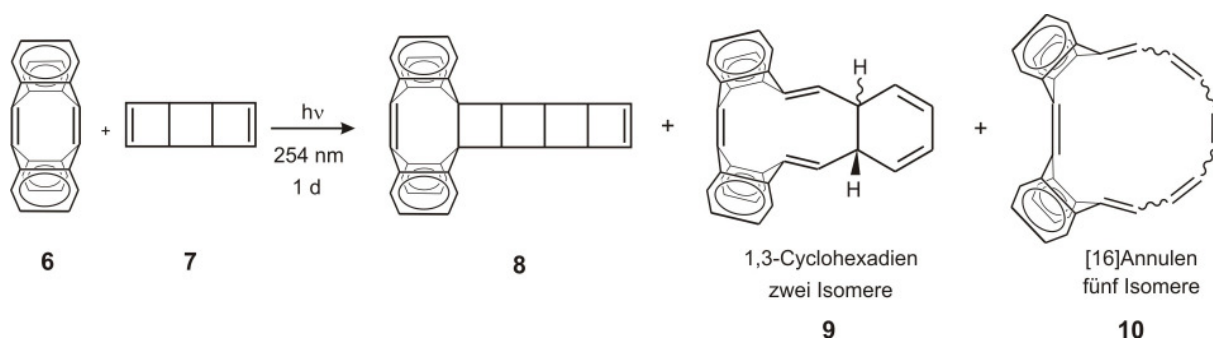


Abbildung 13. Metathese von Tetradehydroanthracen **6** und *syn*-Tricyclooctadien **7** liefert das Cyclobutanaddukt **8**, welches eine Folge von elektrocyclischen Ringöffnungen eingeht.

Die Möbiusstrukturen **10** reagieren bei Raumtemperatur zum Cyclohexadienisomer **9**. Zwei Möbiusisomere sowie die Hückelstruktur konnten anhand der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

1.3.3 Porphyrine mit Möbiustopologie

Im Jahr 2007 berichteten Latos-Grażyński *et al.* über die erfolgreiche Synthese eines expandierten Porphyrin-Analogon mit 28 π -Elektronen im Ringsystem.^[25] Die Synthese des A,D-Di-*para*-benzi[28]hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) (**12**) (A und D legen die Lage der Phenylringe fest) erfolgte über eine säurekatalysierte Kondensation von Dialkohol **11**, Pyrrol und Benzaldehyd mit einer nachfolgenden Oxidation mit Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) (s. Abb. 14). Das besondere an Verbindung **12** ist, dass sie als Hückel- oder als Möbiusstruktur vorliegen kann. Sind die zwei Phenylringe zueinander parallel positioniert, nimmt die Struktur die verdrillte Hückeltopologie an. Diese besitzt antiaromatische Eigenschaften und zeigt einen paratropen Ringstromeffekt. Dreht sich einer der Phenylringe um 90°, so dass beide Sechsringe senkrecht aufeinander stehen, erhält man das Möbius-analoge Porphyrin, welches jedoch keine diatropen Eigenschaften besitzt. Vermutlich liegt das an der durch den Twist hervorgerufenen Ringspannung und die dadurch verringerte Überlappung der π -Orbitale.

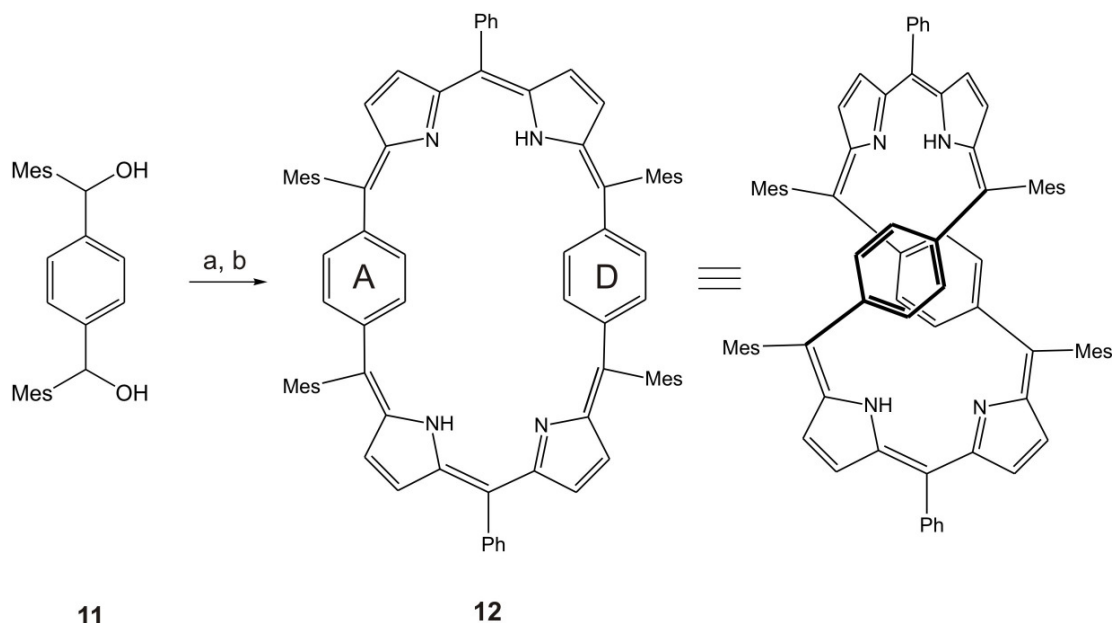


Abbildung 14. Synthese von A,D-Di-*para*-benzy[28]hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) **12**; a) Pyrrol, Benzaldehyd, kat. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$; b) DDQ. Mes = 2,4,5-Trimethylphenyl.^[25]

Die beiden Strukturen mit der unterschiedlichen Topologie stehen miteinander im Gleichgewicht, welches vom Lösungsmittel und der Temperatur abhängig ist. In DMF und Chloroform dominiert das Möbius-Aren, während in Ethanol und Hexan dieses nicht detektiert werden kann. Mit dem theoretischen Niveau B3LYP/6-31G* konnte das Vorliegen eines Gleichgewichtes bestätigt werden.

Die japanische Arbeitsgruppe A. Osuka erkannte das Potential der flexiblen Porphyrine, deren Pyrroluntereinheiten sich mühelos invertieren und dadurch leicht eine gewinkelte Konformation bzw. Konfiguration einnehmen können. Osuka *et al.* entwickelten verschiedene Strategien, um möbius-analoge Verbindungen zu erhalten.^[26-31] So konnten sie zeigen, dass das *meso*-arylsubstituierte [28]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) mehrere aromatische Möbiuskonformationen und eine antiaromatische rechtwinklige Hückelkonformation in Lösung bei 25 °C besitzt, die sich ineinander umwandeln.^[26] Bei Temperaturniedrigung auf –100 °C im Lösungsmittel Tetrahydrofuran ist das Gleichgewicht eingefroren und eine einzige Möbiusverbindung, deren Aromatizität durch die chemische Verschiebung nachgewiesen wurde, konnte erhalten werden. Eine weitere Strategie war die Metallierung von Porphyrinen mit Metallen der 10. Gruppe des Periodensystems.^[27]

Bekannt war, dass die Metalle der Gruppe gegenüber Porphyrinen ein unübliches Verhalten zeigten. Diese koordinieren nicht nur als N_4 -Satz, sondern auch als N_3C -Donorsatz invertierter Porphyrine.^[32] Osuka *et al.* erhitzen das [36]Octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1) mit Palladiumacetat in Methanol und erhielten zwei Strukturen mit unterschiedlicher Topologie (s. Abb. 15).

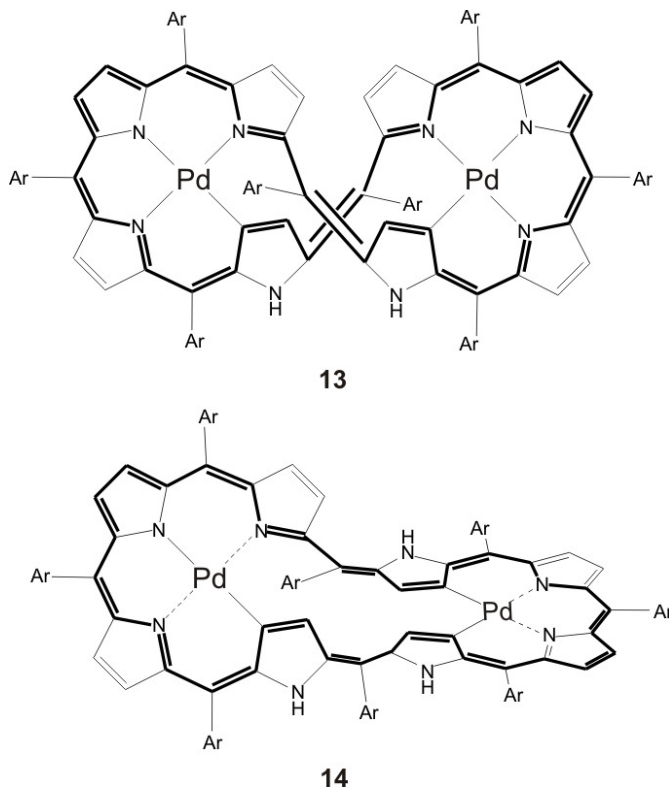


Abbildung 15. Das Bispalladiumoctaphyrin mit Hückel- **13** (oben) sowie mit Möbiustopologie **14** (unten). Ar = C_6H_5 .^[27]

Durch die Analyse der Kristallstrukturen konnten beide Verbindungen charakterisiert werden. Das achtförmige Hückelisomer **13** mit C_2 -Symmetrie besitzt zwei Pyrrolringe, die invertiert sind. Sie koordinieren mit jeweils einem ihrer Kohlenstoffatome an je ein Palladium. Die verdrehte Struktur **13** mit $36-\pi$ -Elektronen ist durch die chemische Verschiebung als antiaromatisch klassifiziert worden. Die zweite Verbindung **14** ist ein stabiles Möbiusporphyrin mit drei invertierten Pyrrolringen. Die Koordination des ersten Palladium(II)-Ions erfolgt durch einen N_3C - und das zweite durch einen N_2C_2 -Satz. Aromatische Eigenschaften sind durch den diatropen Ringstrom, durch theoretische Berechnungen sowie des Zwei-

Photonen-Absorptionsquerschnitts bestimmt worden. Zusätzlich zu dem [36]Octaphyrin(1.1.1.1.1.1.1.1.) konnten Komplexe mit [32]Heptaphyrin(1.1.1.1.1.1.1) und mit [26]Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) mit Metallen der 10. Gruppe hergestellt werden. Diese Möbiusporphyrine koordinieren jedoch nur noch mit einem Metallion. Bei kleinen Porphyrinen wurde das Rhodium(I)ion der 9. Gruppe des Periodensystems eingesetzt. Das N-kondensierte [24]Pentaphyrin stellt sich hierbei als das bisher

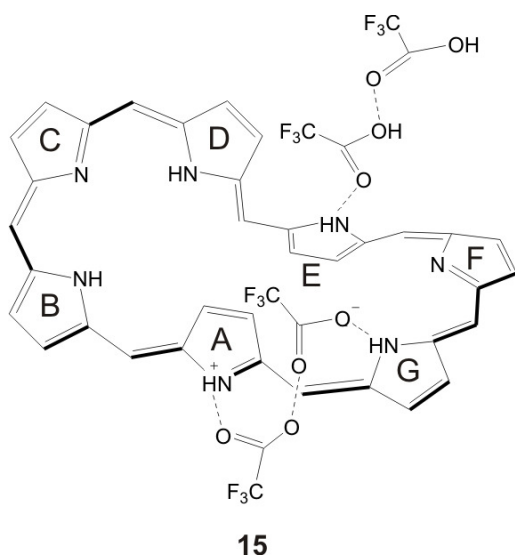


Abbildung 16. Die Struktur des monoprotonierten Heptaphyrins 15. Aufgrund der besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der *meso*-Arylgruppen verzichtet.^[30]

kleinste Möbiussystem der Porphyrine mit aromatischen Eigenschaften heraus.^[29] Nicht nur mittels Metallierung können Möbiusporphyrine synthetisiert werden, sondern auch mittels Protonierung.^[30]

In Dichlormethan gelöstes [32]Heptaphyrin(1.1.1.1.1.1.1) wurde mit Trifluoressigsäure (TFA) titriert und ergab eine Verbindung mit einem Twist. Die Kristallstrukturen zeigen den Grund für die Verdrillung: der Pyrrolring A der Struktur 15 ist invertiert und ein zweiter Pyrrolring E liegt waagrecht zu dem erstgenannten A (s. Abb. 16). Die ungewöhnliche Position der Pyrrolringe A und E wird verursacht durch Wasserstoffbrückenbindungen, die am

Pyrrolring A – TFA – TFA – Pyrrolring G sowie am Pyrrolring E – TFA – TFA liegen. In polaren Lösungsmitteln sowie in Lösungsmitteln, die Wasserstoffbrücken akzeptieren, können Möbiusstrukturen lokalisiert werden. In unpolaren Lösungsmitteln wie z. B. Toluol liegen die Pyrrolringe nach innen gerichtet und bilden keine Twistkonformation aus. Die aromatischen Eigenschaften konnten durch verschiedene Kriterien belegt werden. Mittlerweile konnten Osuka *et al.* auch durch die Synthese eines Benzopyran kondensierten [28]Hexaphyrins^[31] sowie durch die

thermische Fusionsreaktion der *meso*-3-Thienylgruppe von [26]Hexaphyrin^[32] möbiusaromatische Strukturen darstellen.

1.4 [4*n*]Annulene

Heilbronner sagte voraus, dass [4*n*]Annulene eine stabile Möbiuskonformation eingehen können.^[19] Außerdem vermutete er, dass nur große Annulene ($n > 20$) stabil sind, da bei kleineren Systemen die Winkelspannung bzw. sterische Abstoßung zu groß wäre und dies nicht mehr durch den aromatischen Zustand kompensiert werden könne. Diese These wurde 39 Jahre später mit der Synthese des ersten stabilen und aromatischen Möbiusannulens, einem [16]Annulenderivat, widerlegt,^[24] obwohl theoretische Berechnungen über möbiusaromatische [4*n*]Annulene bereits deutlich früher durchgeführt wurden.^[33]

1.4.1 Strukturelle Aufklärung des [9]Annulenkatons

1964 berichteten T. J. Katz und P. J. Garratt über die thermische Umwandlung des 9-Chlorbicyclo[6.1.0]nonatriens zu 1-Chlor-8,9-dihydroinden.^[34] Bei dieser Umsetzung vermuteten E. A. LaLancette und R. E. Benson, dass sich ein Chlornonatrien als Zwischenprodukt bildet.^[35] P. v. R. Schleyer *et al.* postulierte später, dass bei der Solvolyse des 9-Chlor-9-deutrobicyclo[6.1.0.]nonatrien **16** zum Dihydroindenol **20a**, sich ein monocyclisches Kation **18** unbekannter Konfiguration bilden muss, da eine gleichmäßige Verteilung des Deuteriums auf alle Positionen stattfand (s. Abb 17).^[36] A. G. Anastassiou und E. Yakali konnten einen analogen Verteilungsprozess auch bei der Solvolyse des deuterierten 9-Chlorcyclononatetraens **17** bestätigen.^[37]

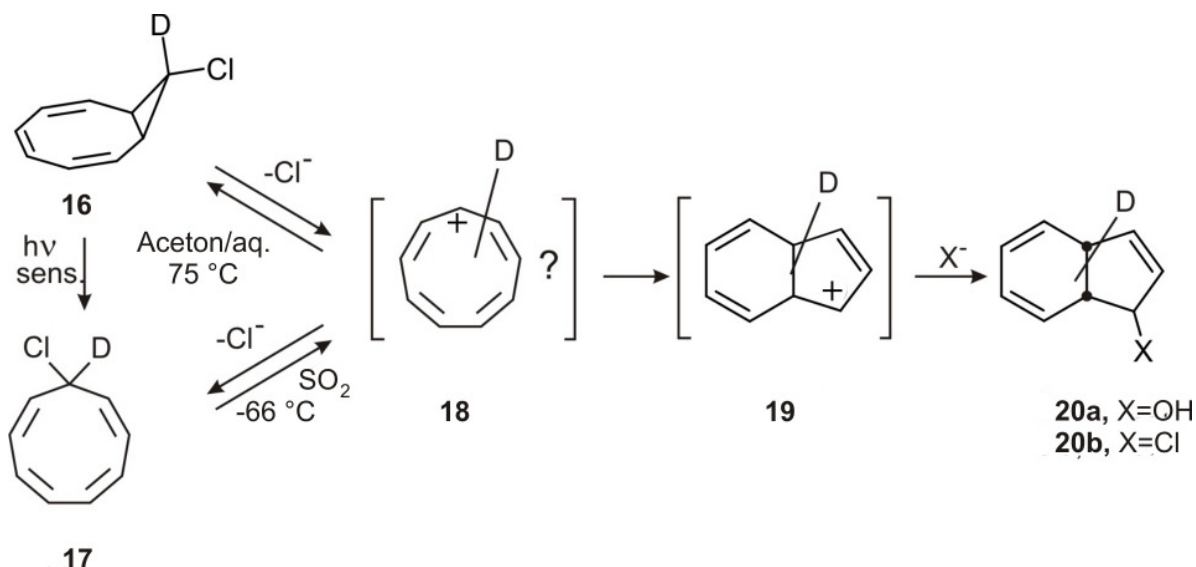


Abbildung 17. Solvolyse des 9-Chlor-9-deuterobicyclo[6.1.0.]nonatriens **16** bzw. des deuterierten 9-Chlorcyclononatetraens **17** zu Produkt **20** mit einer statistischen Verteilung des Deuteriums über alle Positionen. Das [9]Annulen kation **18** entsteht als kurzlebiges Intermediat.^[38]

Yakali vermutete, dass das Kation **18** aufgrund seiner Stabilität eine Möbiustopolgie besitzen müsse und stellte es in einer Spiralkonformation dar, welche rasch über einen planaren Übergangszustand isomerisieren kann.^[37a] Ein direkter Nachweis durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bei -80°C sowie durch eine Abfangreaktion unterblieben, da das Kation sehr schnell eine transannulare Bindung ausbildet und so einen disrotatorischen Ringschluss zum Dihydroinden kation **19** durchläuft. Im Jahre 1998 untersuchte Schleyer *et al.* die Potentialhyperfläche des [9]Annulen kations mithilfe des Dichtefunktional B3LYP und konnten das globale Minimum **18a** mit einer *trans*-Bindung charakterisieren. Dieses besitzt eine C_2 -symmetrische Möbiuskonformation und liegt 21.6 kcal/mol energetisch niedriger als die stabilste Hückelstruktur.^[38]

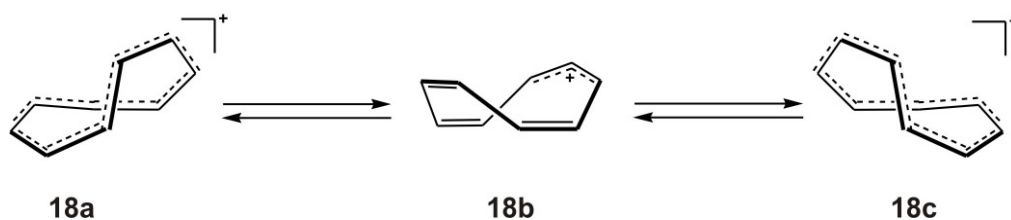


Abbildung 18. Umwandlung der Möbiusstruktur **18a** über den Übergangszustand **18b** zum Enantiomer **18c**.

Zusätzlich wurde ein Übergangszustand **18b** gefunden, über den sich die Möbiusstruktur **18a** mit einer Aktivierungsbarriere von 0.9 kcal/mol in das jeweilige Enantiomer bezüglich CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311+G** umwandeln kann (s. Abb. 18). Die berechneten NICS-Werte offenbaren, dass das Cyclononatetraenylkation **18a** mit 8 π -Elektronen Möbius-aromatisch ist.

1.4.2 Neutrale [4n]Annulene

1.4.2.1 [12]Annulene

Durch Belichtung von *syn*-Tricyclo[8.2.0.0^{2,9}]dodeca-3.5.7.11-tetraen bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das labile [12]Annulene **21** synthetisiert.^[39] Durch die Analyse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte **21b** als Konformations- bzw. Konfigurationsminimum identifiziert werden, welches mit dem Isomer **21e** in einem dynamischen Gleichgewicht vorliegt. Schleyer *et al.* untersuchten 2002 die Potentialhyperfläche des [12]Annulens und konnten die Strukturen **21b** – **21f** auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-31G* lokalisieren (s. Abb. 19).^[40] Das Hückelisomer **21b** wurde als globales Minimum ermittelt, welches energetisch um 4.4 kcal/mol stabiler war als das stabilste Möbiusisomer **21f**. Mit Hilfe der berechneten Aromatizitätskriterien konnten die Hückelisomere **21b**, **21c** und **21e** als antiaromatisch klassifiziert werden, während die Möbiusstruktur **21f** aromatische Eigenschaften besitzt. Die nichtaromatische Spezies **21d** konnte keiner Topologie zugeordnet werden. Fünf Jahre später, im Jahr 2007, wurde die Struktur **21a** ermittelt, welche als globales Minimum auf CCSD(T)/cc-pVTZ//BH/HLYP/6-311+G**

identifiziert worden war und um 1.5 kcal/mol stabiler ist als die Struktur **21b**.^[41] Auch diese Struktur wurde als nichtaromatisch klassifiziert.

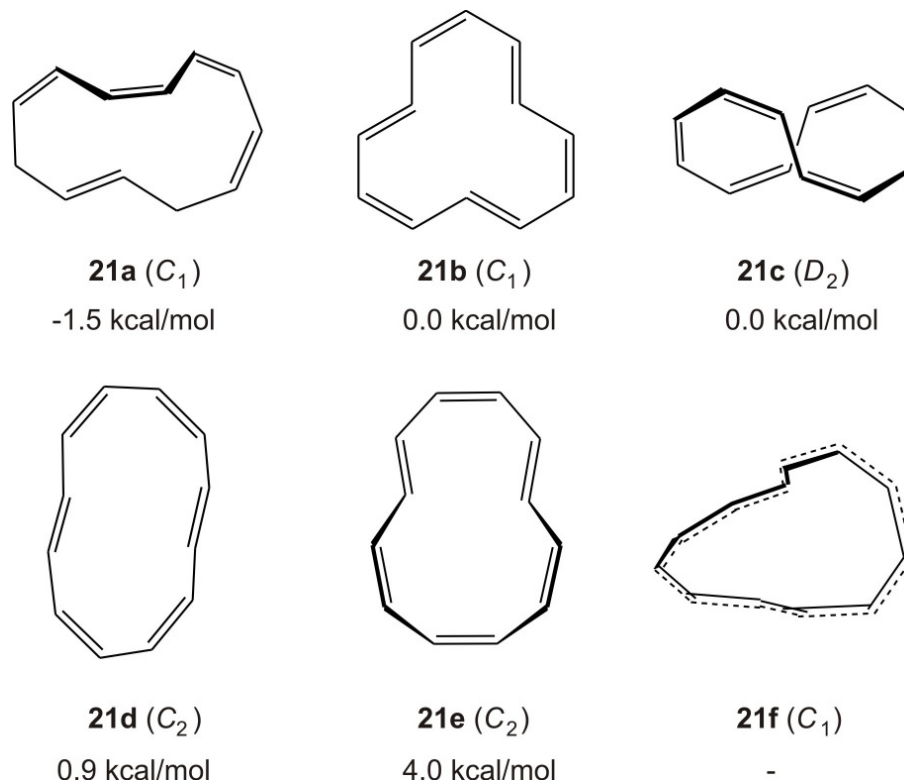


Abbildung 19. Die fünf stabilsten Hückel- **21a-d** sowie das stabilste Möbiusisomer **21f**. Die relative Energie ist in kcal/mol bezüglich CCSD(T)/cc-pVDZ//BH&HLYP/6-311+G** angegeben. Die Möbiusstruktur **21f** liegt energetisch 4.4 kcal/mol höher bezüglich **21b** auf B3LYP/6-31G*.

Karney *et al.* vermutete, dass die Struktur **21a** mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden kann. Diesbezügliche Untersuchungen blieben jedoch aus.^[41]

1.4.2.2 [16]Annulen

Bei den [16]Annulenen konnte die Struktur **22a** als globales Minimum per Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden.^[42] In Lösung liegen die Isomere **22a** und **22b** in einem dynamischen Gleichgewicht vor.^[43] Die beiden Hückelspezies konnten durch die chemische Verschiebung als antiaromatisch klassifiziert werden. Zusätzlich wurde durch theoretische Berechnungen die aromatische Möbiusstruktur **22c** vorhergesagt, die jedoch experimentell nicht bestätigt werden konnte. Diese liegt

energetisch 5.1 kcal/mol höher als die Hückelstruktur **22a** auf B3LYP/6-31G* (s. Abb. 20).^[40]

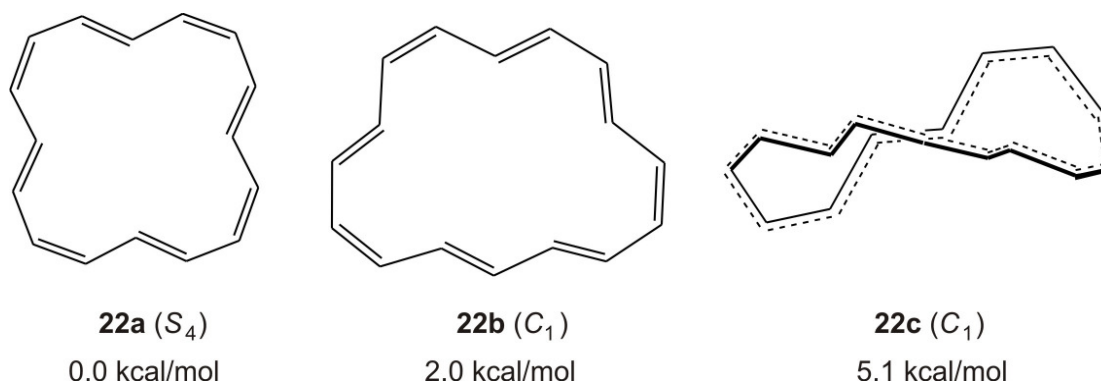


Abbildung 20. Die Hückelisomere **22a** und **22b** liegen in Lösung im Gleichgewicht vor. Die stabilste Möbiusstruktur **22c** ist 5.1 kcal/mol stabiler als das globale Minimum **22a**. Die relativen Energien berechnet auf B3LYP/6-31G* sind angegeben.

1.4.2.3 [20]Annulen

Nach Heilbronners Auffassung war das [20]Annulen groß genug, um eine stabile Möbiuskonformation zu bilden. Sondheimer und Metcalf führten die Synthese daher schon 1971 durch, wobei sich ein Gemisch von Stereoisomeren bildete.^[44] Die aromatischen Eigenschaften konnten NMR-spektroskopisch anhand des paratropen Ringstroms bestimmt werden (s. Abb. 21).

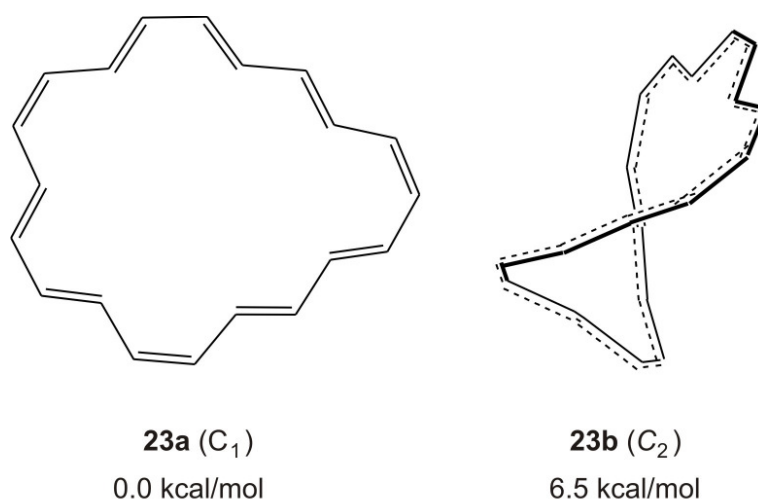


Abbildung 21. Stabilstes Hückel- **23a** und stabilstes Möbiusisomer **23b** berechnet auf B3LYP/6-311+G**.

Zu diesen Stereoisomeren gehörte die antiaromatische Hückelstruktur **23a**, die Schleyer *et al.* 2002 berechneten. Weiterhin kalkulierte er die stabilste möbiusaromatische Spezies **23b**, die jedoch mit 6.2 kcal/mol energetisch instabiler ist als das Hückelisomer **23a** (B3LYP/6-31G*). Folglich ist auch bei dem [20]Annulen das globale Minimum kein Möbiusaromat.^[40]

1.5 Besondere C-C-Bindungslängen

Verbindungen mit ungewöhnlichen strukturellen Parametern, die deutliche Abweichungen von den gängigen Beispielen zeigen, geben die Möglichkeit, ein besseres Verständnis für die Grundkonzepte der organischen Chemie zu erhalten. Hierzu gehören möbiusaromatische Systeme aber auch einfache kovalente Bindungen.^[45] Kovalente Einfachbindungen besitzen eine charakteristische Länge von 1.54 Å, welche nur bei sehr großen Ringspannungen, bei hohen sterischen Hinderungen und/oder bei elektronischen Einflüssen (Through-bond-Wechselwirkungen) vom Standardwert abweichen können. Exemplarisch hierfür sind Hexaphenylethanderivate (HPE),^[46] deren zentrale C-C-Bindung durch die sterische Beanspruchung der sechs Arylsubstituenten stark verlängert ist. Die Stärke einer Bindung wird durch die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) wiedergegeben, die jedoch negativ mit der Länge der Bindung korreliert.^[47] Lange Bindungen besitzen eine BDE von ca. 20 kcal/mol. Diese geringe Energie führt leicht zu einer homolytischen Spaltung und zur Bildung der dissoziierten Spezies. HPE Derivate stehen daher häufig mit ihrer dissoziierten Spezies im Gleichgewicht. Sterisch anspruchsvolle Substituenten können zu langen Bindungslängen führen, die röntgenographisch analysiert werden können. In den letzten Jahren wurde bekannt, dass einige HPE-Derivate mit überlangen C-C-Bindungen im Gleichgewicht mit dem jeweils dazugehörigen Tritylradikalen (Bindungsbruch und Formierung zum Radikal) stehen und die vermeintlich „lange Bindung“ nur der Abstand zweier in Wechselwirkung stehender Diradikale war.^[46, 48] Aber auch Systeme mit einer ultralangen C-C-Verknüpfung,^[49, 50] bei denen ein solches dissoziierte Gegenstück

nicht vorliegt, konnten synthetisiert werden. So wurden beispielsweise das [2+2]-Cycloaddukt **24** mit einer Bindungslänge von 1.713(2) Å sowie das 3,8-Dichlor-1,1,2,2-tetraphenyl-1,2-dihydrocyclobuta[*b*]naphthalen (**25**) mit einer Bindungslänge von 1.712(5)-1.734(5) Å bereits erfolgreich dargestellt. Zu den längsten Bindungslängen gehört auch das kürzlich von Suzuki *et al.* veröffentlichte Dispiropyracensystem **26**, welches eine Bindungslänge von 1.791 Å bei 413 K und 1.771 Å bei 93 K aufweist (s. Abb. 22).^[51]

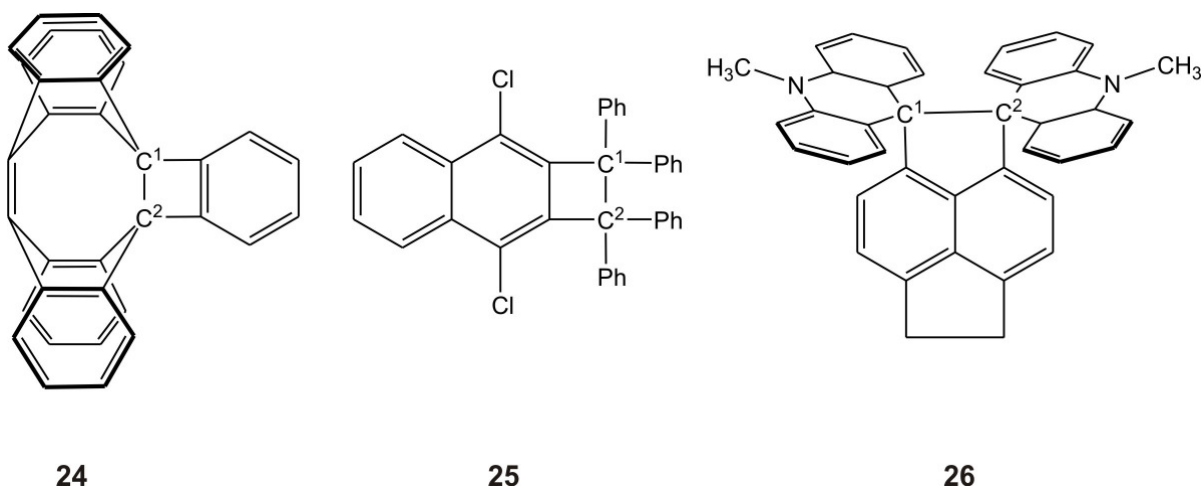


Abbildung 22. Beispiele verschiedener Systeme mit ultralangen C-C-Bindungen **24** 1.713(2) Å, **25** 1.712(5)-1.734(5) Å und **26** 1.791 Å bei 413 K und 1.771 Å bei 93 K.

2 Aufgabenstellung

Die erfolgreiche Synthese des ersten möbiusaromatischen [16]Annulenderivats im Jahre 2003 führte zu einem wiederkehrenden Interesse an möglichen neuen, möbiusaromatischen Verbindungen.^[24] Viele Porpyhrine mit Möbiustopologie konnten daraufhin synthetisiert und charakterisiert werden.^[26-31] Die Synthese eines unsubstituierten möbiusaromatischen Annulens mit $4n$ π -Elektronen blieb bisher jedoch aus. Im Jahre 1998 konnte das erste theoretisch berechnete Möbiusannulen **18a** unter Anwendung des Dichtefunktionals B3LYP lokalisiert werden, das um 0.9 kcal/mol energetisch niedriger lag als das unverdrillte Isomer **18b** (s. Abb. 23).^[39] Die Vermutung von 1971, dass bei der Solvolyse des 9-Chlorbicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien die getwistete Möbiusstruktur als Intermediat auftritt, konnte theoretisch bestätigt werden.^[38] Mittlerweile wird jedoch das Dichtefunktional B3LYP stark kritisiert,^[52] da es aromatische Systeme deutlich überbewertet, mit der Konsequenz, dass aromatische Verbindungen gegenüber nichtaromatischen energetisch erheblich favorisiert werden, u. a. wurde das auch bei Annulenen beobachtet.^[53]

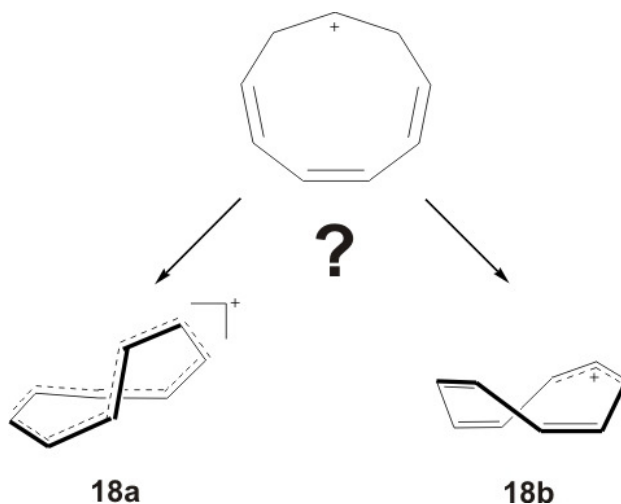
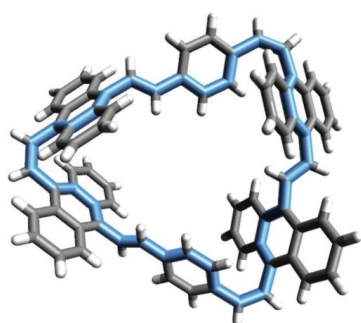


Abbildung 23. Möbius- **18a** (links) und Hückelisomer **18b** (rechts) des [9]Annulenkations.

Aufgrund dieser Ergebnisse soll in dieser Arbeit die postulierte Struktur des [9]Annulenkations mit adäquaten theoretischen Methoden überprüft und

gegebenenfalls revidiert werden (s. Abb. 23). Zusätzlich zu der Aufklärung der [9]Annulenkationen sollen auch die [n]Annulenkationen höherer Ordnung mit $n = 13, 17$ und 21 , die [n]Annulenanionen mit $n = 11, 15$ und 19 , die [n]Annulendikationen sowie die [n]Annulendianionen mit jeweils $n = 10, 14$ und 18 topologisch untersucht sowie das Maß ihrer Aromatizität bestimmt werden. Sofern das stabilste Isomer einer dieser Verbindungen einer getwisteten aromatischen Möbiusstruktur entspricht, soll die thermodynamische Stabilität im Verhältnis zur jeweilig stabilsten Hückelverbindung mit verschiedenen DFT, SCS-MP2 sowie Coupled-Cluster Methoden untersucht werden. Desweiteren sollen mögliche electrocylische Ringschlussreaktionen des jeweiligen Möbiusisomers berechnet werden, um Aufschluß über deren kinetische Stabilität zu erhalten. Mit Hilfe der berechneten Ergebnisse (thermodynamische, kinetische Stabilität sowie aromatische Eigenschaften) kann eine fundierte Abschätzung bezüglich einer aussichtsreichen Synthese einer potentiellen möbiusaromatischen Struktur getroffen werden.



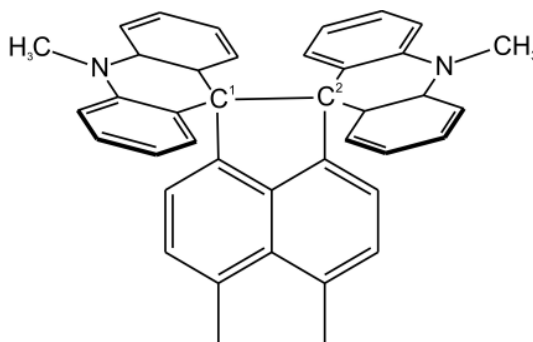
27

Abbildung 24. Schematische Darstellung der molekularen Möbiustopologie des [36]Annulenderivats **27**.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit soll die Untersuchung der komplexen PES des [36]Annulenderivats **27** sein (s. Abb. 24). Ein möglicher Bildungsmechanismus soll anhand der theoretischen Ergebnisse erstellt und die topologischen Eigenschaften bezüglich Linking Number, Twist und Writhe bestimmt werden.

Die ultralange C-C-Einfachbindung des HPE Derivats **26** mit einer Länge von 1.791 \AA soll in dieser Arbeit anhand von DFT-Berechnungen dahingegen untersucht werden, ob es sich um eine „echte“ Einfachbindung oder um ein Diradikal handelt (s. Abb 25).

Zusätzlich dazu sollen Berechnungen zur Bestimmung des quantitativen elektronischen und sterischen Beitrages zur ultralangen Bindung durchgeführt werden.



26

Abbildung 25. HPE Derivat **26** mit einer C¹-C²-Bindung von 1.791 Å bei 413 K.

3 Methoden

Die geometrische Beschaffenheit eines Moleküls kann u. a. durch dessen Konfiguration und Konformation beschrieben werden. Die Konfiguration eines Moleküls ist die räumliche Anordnung der Atome zueinander. Konfigurationsisomere sind z. B. *cis/trans*-Isomere oder optische Isomere. Sie können sich nur durch Bindungsbruch und -bildung ineinander umwandeln. Die Konformation berücksichtigt jedoch nicht die Position der Atome im dreidimensionalen Raum, die durch die freie Drehbarkeit der Einfachbindungen entsteht. Diese wird durch die Konformation beschrieben. Bei einfachen Systemen wird zwischen Konfiguration und Konformation innerhalb eines Moleküls unterschieden. Bei komplizierten Systemen versagt dieses Prinzip jedoch. Diese Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit komplexen Verbindungen, so dass im Weiteren nicht zwischen Konfiguration bzw. Konformation differenziert wird. Der Wechsel einer Konformation innerhalb eines Moleküls bedarf häufig lediglich einer sehr geringen Aktivierungsbarriere, so dass bereits bei Raumtemperatur eine relativ schnelle Umwandlung vor allem bei kleinen Molekülen stattfindet. Daher ist die Aufklärung der energieärmsten Konformation nicht ohne weiteres experimentell möglich. Demzufolge werden häufig theoretische Energieberechnungen von Konformationen herangezogen, um das globale Minimum zu identifizieren.

3.1 Konformationssuche

Die Synthese eines stabilen möbiusaromatischen unsubstituierten Annulens ist schon lange ein Traum vieler Chemiker. Nach Heilbronner^[19] können Annulene mit delokalisierten $4n$ π -Elektronen eine verdrehte Struktur aufweisen, ob diese jedoch das stabilste Isomer der gesamten Potentialhyperfläche ist, kann so einfach nicht beantwortet werden. Grundsätzlich muss ein möglichst großer Satz von Isomeren einer Verbindung erstellt und miteinander verglichen werden, um das globale Minimum zu identifizieren. Für diesen Zweck wurde im Jahre 2008 die KONAN-

Analyse^[54] entwickelt (Konformeren- und Konfigurationsisomerenaromatizität von Annulenen).^[54] die die Potentialhyperfläche einer Verbindung untersucht. Wenngleich die Vollständigkeit nicht garantiert werden kann, so ist doch bei der entsprechenden Anzahl von erstellten Isomeren die Wahrscheinlichkeit groß, die relevanten Minima der Verbindung zu ermitteln. Eine genaue Analyse der Potentialhyperfläche ist dabei weder nötig noch möglich. Die KONAN-Analyse wurde im Zuge dieser Arbeit verändert und bei verschiedenen cyclischen Systemen angewendet. Dabei wurden auch die Schwächen dieser Methode deutlich, die nachfolgend bei den einzelnen Schritten der KONAN-Analyse erläutert werden.

Bei der KONAN-Analyse generiert ein Suchalgorithmus eine große Anzahl von verschiedenen Isomeren einer Verbindung, die mittels der Kraftfeldmethode MM+ optimiert werden. Eine Optimierung mit einer DFT- oder einer *ab initio*-Methode ist aufgrund des enormen Rechenaufwands nicht sinnvoll. Ein zusätzlicher Vorteil ist, dass die Kraftfeldmethode auch stark verzerrte Strukturen berücksichtigt, die bei rechenintensiven DFT- oder *ab initio*-Methoden zu Fragmenten, *n*-cyclischen Verbindungen oder zu Abspaltungen von Wasserstoffatomen führen kann. Die Kraftfeldmethode MM+, die weder eine Bindung knüpft noch bricht, wird daher zur Konformationssuche angewendet, so dass eine ringförmige Verbindung bei der Analyse als Ring erhalten bleibt. Zwar ist die Kraftfeldmethode im Vergleich zu den DFT- und *ab initio*-Methoden sehr ungenau, doch wird dieser Nachteil durch die Geschwindigkeit mit welcher die Strukturen berechnet werden, ausgeglichen. Fehlerhafte Strukturen sowie Duplikate können aussortiert werden. Die verbleibenden Isomere werden dann mit genaueren, aber rechenintensiveren Methoden kalkuliert.

3.1.1 Konformationssuche mittels der KONAN-Analyse

Schematisch wird die KONAN-Analyse in Abb. 26 wiedergegeben. Die Potentialhyperfläche (PES) jedes untersuchten [*n*]Annulens mit dem Stammsystem (CH)_{*n*}^{m+} oder (CH)_{*n*}^{m-} wurde zuerst mit der Konformations- und Konfigurationssuche

des Programs HYPERCHEM^[55] untersucht. Dazu wurde die Kraftfeldmethode MM+^[56] mittels eines Monte-Carlo-Algorithmus verwendet.

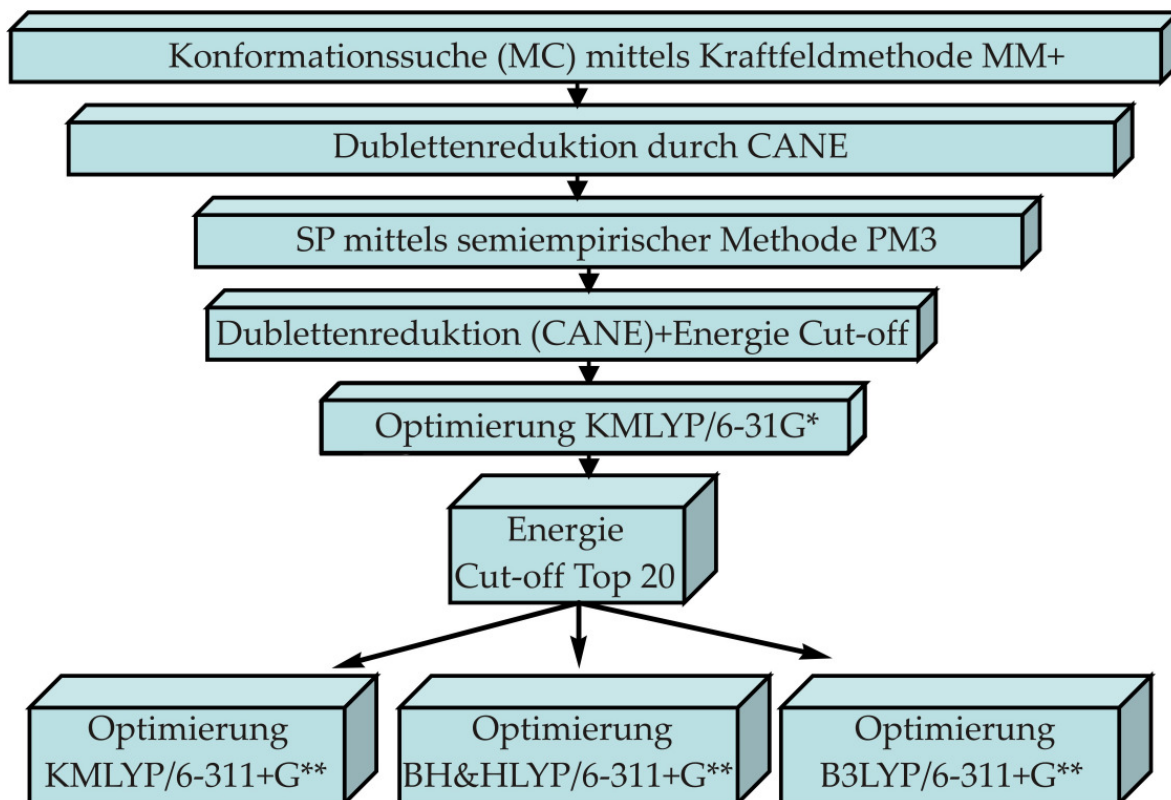


Abbildung 26. Übersicht über die veränderte KONAN-Analyse.

Anschließend wurde die CANE-Deskriptoren Methode^[54] angewendet, um Duplikate zu entfernen. Die CANE-Deskriptoren-Methode wird im folgenden Kapitel 3.1.3 erklärt. Die übrigen Konfigurations- und Konformationsminima wurden semiempirisch einer Singlepoint-Berechnung SP auf PM3^[57] mit dem Programm GAUSSIAN^[58] unterzogen. Nach einer weiteren Dublettenreduktion wurden die verbleibenden Spezies energetisch sortiert. Bei kleinen Strukturen wie bei den [9]⁺-, [10]²⁺-, [10]²⁻- und [11]-Annulenen, die einen kleinen Satz von erstellten Spezies aufwiesen, konnten alle Isomere auf dem theoretischem Niveau KMLYP/6-31G*^[59] optimiert werden. Bei größeren Systemen wurden die stabilsten Isomere ermittelt, wobei mindestens 400 verschiedene Strukturen jeweils berechnet werden mussten. Die 20 stabilsten Strukturen bezüglich der energieniedrigsten Spezies wurden manuell aussortiert und zusätzlich auf KMLYP, B3LYP^[60] sowie BH&HLYP^[61] auf dem Basissatz 6-311+G**^[62] berechnet. Schwingungsmodenanalysen wurden jeweils

auf demselben Niveau durchgeführt, die relativen Energien wurden mit der Nullpunktsenergie korrigiert.

Mittlerweile ist bekannt, dass Dichtefunktionalmethoden (z. B. B3LYP) aufgrund von mittelreichweiten Korrelationseffekten, die in den verbreiteten Implementierungen nicht weitgehend berücksichtigt werden (u. a. Selbstwechselwirkungsfehler), die Stabilität von aromatischen Systemen überschätzen.^[52] Studien, in denen die relativen Energien von Kohlenwasserstoffisomeren verglichen wurden, ergaben, dass die untersuchten DFT-Funktionale Energiedifferenzen fehlerhaft reproduzieren.^[63, 64] Zusätzlich ergaben die Studien, dass der durch die DFT-Methoden verursachte Fehler kumulativ ist und der Unterschied der Energiedifferenzen sogar noch größer wird, wenn Isomere mit unterschiedlichen Bindungsmotiven miteinander verglichen werden.^[64] Aufgrund der Effizienz der DFT-Methoden, ist es jedoch nicht möglich ganz auf diese Methoden zu verzichten. Daher empfahl Schleyer *et al.* Hybriddichtefunktionale wie KMLYP und BH&HLYP mit einem erhöhten Hartree-Fock-Austausch von 50 % (im Vergleich zu B3LYP mit 20 %) zu nutzen, da diese zu einer durchschnittlichen bzw. normalen Berücksichtigung der Delokalisation führen könnten.^[65] Schreiner währenddessen schlug vor, mehrere verschiedene DFT-Ansätze zu wählen und zusätzlich auf höherem *ab-initio* Niveau die Energien zu berechnen.^[52a]

In dieser Arbeit wurden daher die Hybriddichtefunktionale KMLYP und BH&HLYP, aber auch das Dichtefunktional B3LYP unter Vorbehalt genutzt. Zusätzlich wurden weitere DFT-Ansätze gewählt und zwar diejenigen, die in weiteren Studien die Energiedifferenzen am akkuratesten repropuzierten. Je nach Studie bzw. Arbeitsgruppe wurden unterschiedliche DFT-Funktionale empfohlen. Zwar wurde immer wieder darauf hingewiesen, dass diese im Vergleich zum Experiment immer noch nicht gut genug waren, jedoch im Vergleich zu anderen DFT-Methoden die jeweils besten Ergebnisse lieferten.

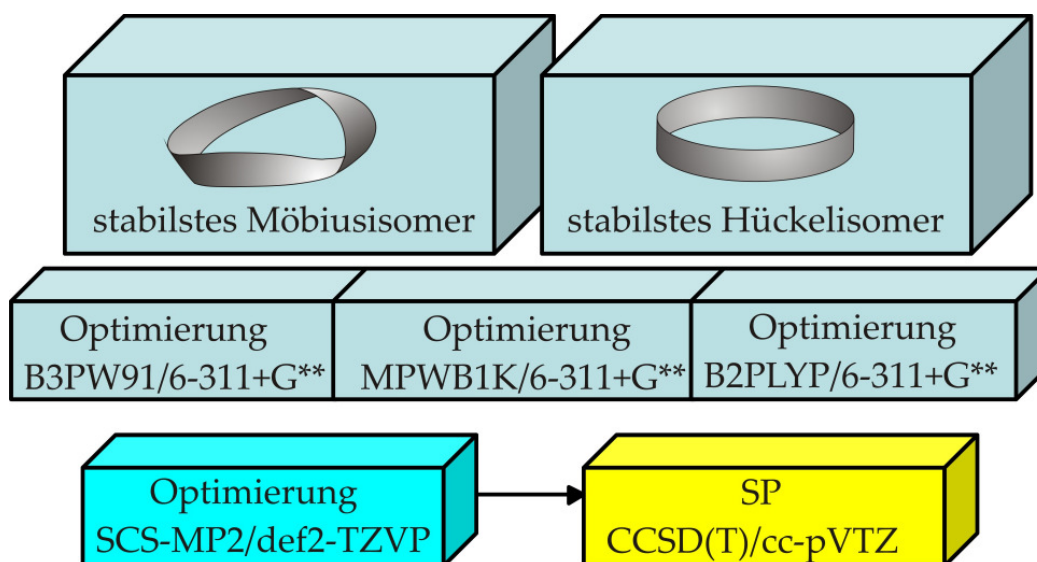


Abbildung 27. Schematische Darstellung der unterschiedlich angewendeten Methoden auf die stabilsten Hückel- und Möbiusisomere der $[n]$ Annulene.

Zu diesen zählten B3PW91,^[66] MPWB1K^[67] sowie B2PLYP (s. Abb. 27).^[68] Daher wurden im Verlauf dieser Arbeit die stabilsten Möbius- und Hückelstrukturen auf dem GGA Hybriddichtefunktional B3PW91, dem meta-GGA Funktional MPWB1K und dem B2PLYP Funktional mit dem Basissatz 6-311+G** berechnet ($[n]$ Annulene mit $n > 17$ wurden mit B2PLYP aufgrund der hohen Rechenzeit nur mit dem Basissatz 6-31G* optimiert). Bei B2PLYP handelt es sich um ein Doppel-Hybriddichtefunktional, welches eine Reparametrisierung des Funktionals B3LYP und einer Beimischung der Møller-Plesset-Korrelation zweiter Ordnung umfasst. Auch die Methode MP2 überbewertet das Maß der Delokalisation in aromatischen Systemen,^[69] daher wurden Berechnungen auf der neuen SCS-MP2-Methode^[70] mit den Ahlrich Basissätzen^[71] def2-TZVPP und def2-TZVP (der Basissatz wurde in Abhängigkeit von der Ringgröße eingesetzt) durchgeführt. SCS-MP2 (spin component scaled MP2) basiert auf der empirischen Korrektur der MP2 Korrelationsenergie. Hierbei wird der Anteil der Paare mit parallelen und antiparallelen Spin mit unterschiedlichen Faktoren skaliert. Wurden unterschiedliche Hückel- bzw. Möbiusstrukturen als stabilste Minima identifiziert, so wurden alle lokalisierten Isomere auf B3PW91, B2PLYP sowie SCS-MP2 berechnet. Resolution-of-the-identity-Näherungen^[72] (RI) wurden bei allen SCS-MP2-Berechnungen zur

Effizienzsteigerung angewendet. Auf B2PLYP wurden RI-Näherungen bei $[n]$ Annulenen mit $n > 13$ durchgeführt. Übergangszustände wurden mit B3LYP, BH&HLYP und B3PW91 zuerst auf 6-31G* und anschließend auf 6-311+G** ermittelt. Zusätzlich wurden zur Strukturbestimmung Singlepointberechnungen mit der Coupled-Cluster Theorie CCSD(T)^[73] mit dem Dunning Basissatz cc-pVTZ^[74] auf die stabilste Möbius- und die stabilste Hückelstruktur angewendet, die vorher auf SCS-MP2/def2-TZVP optimiert wurden. Die Coupled-Cluster Methode konnte nur bei $[9]^+$ -, $[10]^{2+}$ -, $[10]^{2-}$ -, $[11]^-$ -, $[13]^+$ - sowie $[14]^{2+}$ Annulenen angewendet werden.

3.1.2 Monte-Carlo-Verfahren

Das Monte-Carlo-Verfahren beschreibt eine Simulation bei der ein numerisches Problem durch stochastische Elemente gelöst wird, die wiederum durch Zufallsgeneratoren erstellt werden.

Beim Monte-Carlo-Verfahren wird eine beliebige Anfangskonformation einer Struktur erstellt und optimiert. Durch zufälliger Änderung eines oder mehrerer Freiheitsgrade (z. B. eines Torsionswinkels) um einen beliebigen Betrag wird eine neue Konformation erzeugt, welche wiederum optimiert wird. Ist die Energie der Neuberechneten Konformation geringer als die zuvor berechnete, ist die neue Konformation Ausgangspunkt für weitere Iterationen.^[75] Liegt die Konformation energetisch höher wird der Boltzmannfaktor $e^{-\Delta E/kT}$ berechnet, wobei k der Boltzmannkonstante, T der Temperatur und ΔE der Energiedifferenz der Konformere entspricht. Der Betrag $e^{-\Delta E/kT}$ wird mit einer Zufallszahl zwischen 0 und 1 verglichen. Ist der Betrag $e^{-\Delta E/kT}$ größer als die Zufallszahl, dient die Konformation als Ausgangspunkt für weitere Berechnungen. Ist der Betrag kleiner, wird die Konformation verworfen. So werden vereinzelt Konformationen mit hoher Energie akzeptiert, so dass man ein Konformationsensemble mit einer Energieverteilung entsprechend einer Boltzmann-Verteilung erhält.^[75] Sehr effektiv arbeitet der Monte-Carlo-Algorithmus bei monoatomaren Gasen oder Flüssigkeiten, da ihre Potentialhyperfläche aus einer großen Anzahl flacher Minima und Sattelpunkte

gekennzeichnet ist. Bei flexiblen und großen Molekülen, deren PES aus hohen „Bergen“ und engen „Tälern“ besteht, ist die Verwendung des Verfahrens jedoch problematisch. Die Konformationssuche bei einem flexiblen Molekül kann in einem Bereich hoher Energie stehen bleiben, so dass bestimmte Gebiete der Potentialhyperfläche nicht erfasst werden und die Suche auf ein Gebiet eingeengt wird. Das Ende der Simulation bedeutet jedoch nicht, dass alle energietiefen Minima der PES ermittelt wurden.^[75]

3.1.3 CANE-Deskriptor-Methode

Bei der internen Nummerierung verbindungsgleicher Kohlenstoffatome eines $[n]$ Annulens können äquivalente Isomere durch die verwendeten Computerprogramme wie z. B. Gaussian oder Hyperchem nicht erkannt werden (s. Abb. 28). Für die Identifikation von Duplikaten wird die CANE-Deskriptor-Methode nach Köhler^[54] inklusive des CANE-Nomenklatorschemas (Canonical Annulene Enumeration) angewendet.

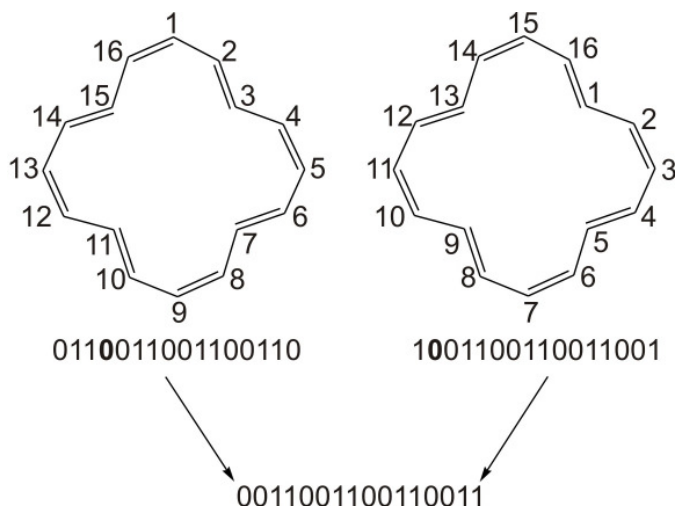


Abbildung 28. CANE-Nomenklatorschema bei der jeder Diederwinkel der Bindung, unabhängig ob Einfach oder Doppelbindung, die Ziffer 0 für *cis* oder 1 für *trans* zugeordnet wird. Die Sequenz wird anschließend rotiert bzw. gespiegelt, um die niedrigste Zahl zu erhalten, die möglich ist.

Hierbei wird jede Bindung (unabhängig ob Doppel- oder Einfachbindung) als Doppelbindung behandelt. Die Bindungen werden entweder der Ziffer 0 (*cis*) bei

einem Diederwinkel von -90° bis 90° oder 1 (*trans*) von 90 bis 180° und -90° bis -180° zugeordnet. Die Zuordnung wird an einer beliebigen Bindung gestartet. Für die Strukturen der Abb. 28 ergeben sich folgende Sequenzen 0110011001100110 (links) sowie 1001100110011001 (rechts). Äquivalente Verbindungen können n verschiedene Sequenzen besitzen, abhängig von der beliebig gewählten Startbindung und Zählrichtung. Die Sequenz kann jedoch durch den CANE-Deskriptor rotiert und gespiegelt werden, bis die kleinste mögliche Zahl der Abfolge erhalten wird. Beim obigen Beispiel ergibt sich so die Nummerierung 0011001100110011. Zusätzlich zu der CANE-Nummerierung werden die Energien der vermeintlichen Duplikate verglichen. Nur bei einer Energiedifferenz von unter 0.05 kcal/mol (bei größeren Systemen mußte die „Energiegrenze“ dementsprechend angepasst werden) werden die Duplikate durch die gleiche Sequenz automatisiert beseitigt. Die Methode funktioniert einwandfrei bei Annulenen. Bei ringförmigen Systemen, die komplexer gebaut sind, ist eine automatische Eliminierung nicht mehr möglich. Zu den komplexeren Systemen gehören z. B. die Benzoannulene. Bei den Benzoannulenen wird z. B. die „dreidimensionale Ausrichtung“ der Diederwinkel nicht berücksichtigt (Bindungen werden als äquivalent 1 (*trans*) identifiziert, wenn sie zwischen 90° - 180° und -90° - 180° liegen). Dies führt dazu, dass äquivalente Isomere nicht erkannt werden und die Aussortierung manuell erfolgen muss.

3.2 Berechnung der kinetischen Stabilität

Nach Aufklärung der topologischen Struktur des globalen Minimums wird jedes Minimum, welches eine Möbiustopologie aufweist, zusätzlich theoretisch untersucht. Die Existenzfähigkeit des Moleküls muss durch Berechnung der kinetischen Stabilität bestimmt werden. Dabei werden die möglichen Reaktionen des Moleküls z.B. Fragmentierungen, Isomerisierungen und Dimerisierungen berechnet, und die Aktivierungsbarrieren dieser Prozesse bestimmt. Annulene sind für ihre *cis-trans*-Isomerisierungen, Bindungsverschiebungen sowie für electrocyclischen Ringschlussreaktionen zu *m*-cyclischen Systemen (*m* in Abhängigkeit von der Ringgröße) bekannt.^[76] Die electrocyclische Ringschlussreaktion stellt wohl die Reaktion dar, die Annulene bevorzugt eingehen und deren Lebenszeit begrenzen. Aus diesem Grunde wird die kinetische Stabilität der Annulene durch eine mögliche Ringschlussreaktion berechnet. Die weitere Vorgehensweise soll anhand des [14]Annulendikations exemplarisch erklärt werden. Das globale Minimum des [14]Annulendikations konnte als Möbiusstruktur identifiziert werden. Die chemisch sinnvollen Ringschlussreaktionsprodukte (vor allem tricyclische Ringschlussreaktionsprodukte in Fünf- oder Sechsringe) der [14]Annulendikationen sind in Abb. 29 zusammengefasst.

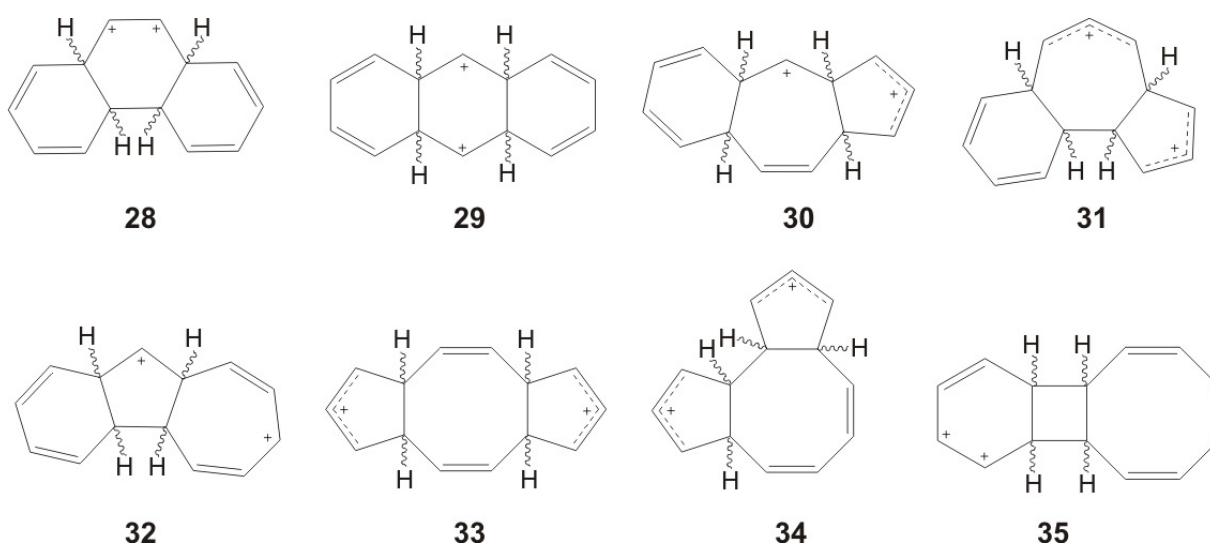


Abbildung 29. Mögliche Ringschlussreaktionsprodukte des [14]Annulendikations.

Die Untersuchung bicyclischer Formen mit einem Fünf- bzw. Sechsring ergab eine Vielzahl verschiedener Konformationen bzw. Konfigurationen, die häufig eine deutlich höhere relative Energie bezüglich des globalen Minimums des [14]Annulendikations im Vergleich zu den tricyclischen Systemen aufwiesen. Auf eine Auflistung sowie auf weitere Berechnungen wurde daher verzichtet. Zu jedem möglichen tricyclischen Ringschlussreaktionsprodukt mußten sämtliche Konfigurationen, hervorgerufen durch die unterschiedliche Anordnung der Wasserstoffatome, berechnet werden. In Abb. 30 sind exemplarisch sämtliche Konfigurationen des Produktes **28** dargestellt.

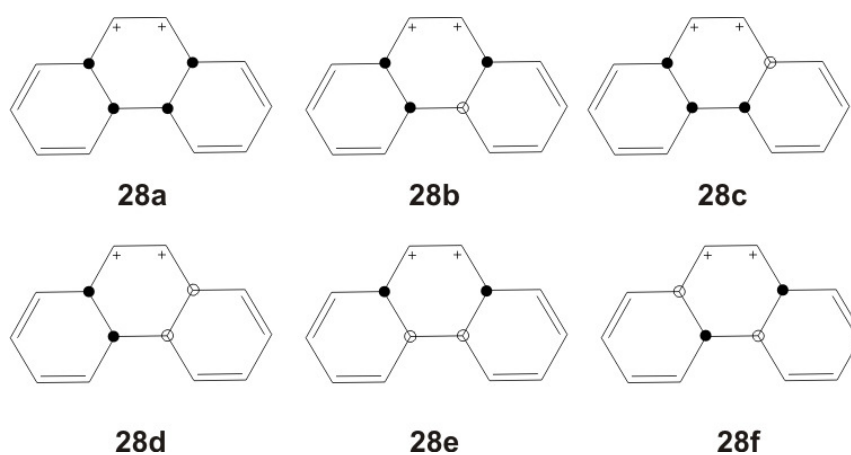


Abbildung 30. Verschiedene Konfigurationen des Produkts **28**. ● und ○ repräsentieren Wasserstoffatome ober- bzw. unterhalb der Ebene.

Nach Berechnung der Ringschlussreaktionsprodukte wurden diejenigen Isomere aussortiert, die energetisch höher lagen als das globale Minimum des [14]Annulendikations. Bei den übrigen Strukturen wurde der Übergangszustand zur bicyclischen Spezies durch systematische Verlängerung einer C-C-Brücke berechnet. Die asymmetrischen Tricyclen (**30**, **31** und **32**) können zwei verschiedene bicyclische Systeme aufgrund der Ringöffnung der zwei unterschiedlichen Brücken in der Verbindung bilden (s. Abb. 31, Ringe a und b).

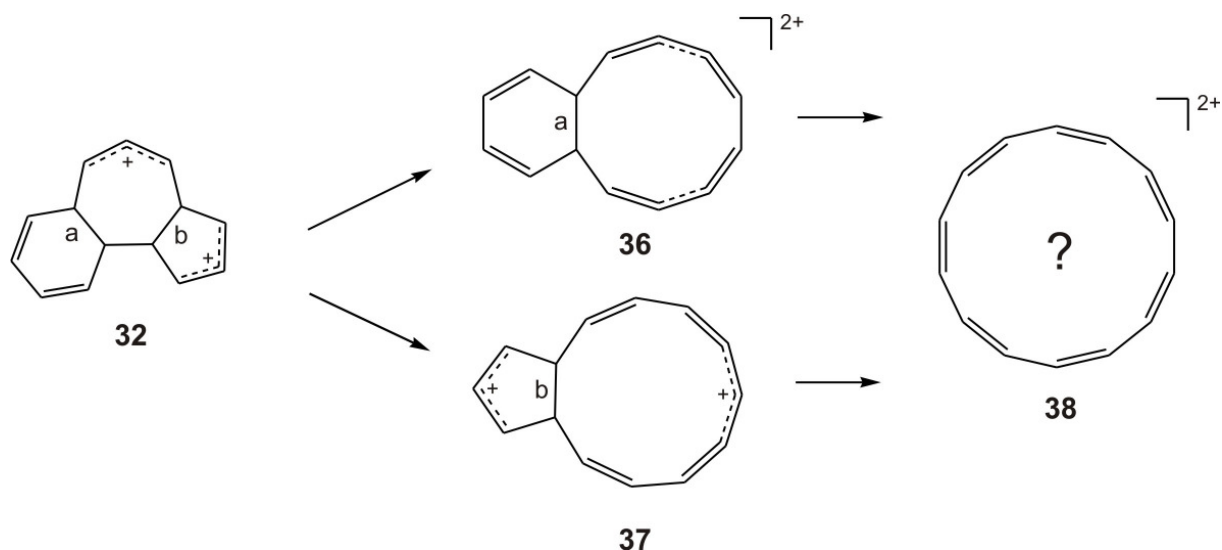


Abbildung 31. Für das asymmetrische Produkt **32** gibt es zwei hypothetische Ringöffnungen zu den bicyclischen Intermediaten **36** und **37**.

Anhand der lokalisierten Übergangszustände konnten durch IRC-Rechnungen (intrinsic reaction coordinate) das jeweils dazugehörige tricyclische Produkt bestätigt und das jeweils neu lokalisierte bicyclische System identifiziert werden. Eine weitere Übergangzustandssuche jedes untersuchten bicyclischen Systems wird durch eine Verlängerung der noch vorhandenen C-C-Brücke durchgeführt. Nach anschließender IRC-Rechnung wird das monocyclische Produkt ermittelt, welches nicht notwendigerweise identisch mit dem globalen Minimum sein muss. Durch die zuvor genannten *cis-trans*-Isomerisierungen können sich die verschiedenen monocyclischen Konformationen bzw. Konfigurationen leicht ineinander umwandeln.

Beim [14]Annulendikation konnten verschiedene electrocyclische Reaktionen lokalisiert werden. Die kinetisch stabilste Reaktion ist in Abb. 32 dargestellt. Hierbei konnte keine direkte electrocyclische Reaktion ausgehend vom Möbiusisomer **39a** ermittelt werden. Das globale Minimum **39a** nimmt die Konformation bzw. Konfiguration der Hückelstruktur **39b** an und durchläuft einen Ringschluss zum Bicyclus **37a** mit einer Aktivierungsbarriere von 26.3 kcal/mol auf B3PW91/6-311+G**, welche sich wiederum in die Verbindung **33a** mit 2.54 kcal/mol umlagert.

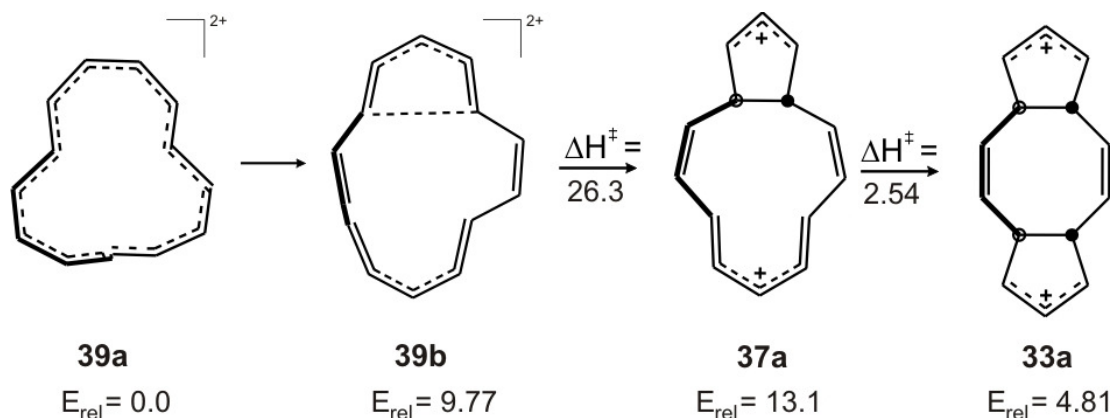


Abbildung 32. Elektrocyclische Ringschlussreaktion des [14]Annulendikations berechnet auf B3PW91/6-311+G**. Die relativen Energien (bezüglich des globalen Minimums **39a**) und die Aktivierungsenergien sind in kcal/mol angegeben (inklusive ZPE-Korrektur).

Die theoretischen Berechnungen für das Möbiusisomer **39a** sagen eine hohe kinetische Stabilität voraus, da eine Aktivierungsenergie von 38.61 kcal/mol benötigt wird, um zum thermodynamisch stabileren Produkt **33a** zu gelangen.

3.3 Aromatizitätskriterien

3.3.1 Strukturelle Aromatizitätskriterien: Julg-Index, HOMA-Index

Die Hückel-Regel besagt, dass aromatische Verbindungen planare bzw. annähernd planare cyclische Konformation ohne eine Unterbrechung der Konjugation durch Verdrillung des π -Gerüsts besitzen. Durch eine möglichst große Überlappung der angrenzenden p-Orbitale verbessert sich die π -Elektronendelokalisation, welches zu einem Bindungslängenausgleich führt. Zur Ermittlung des Bindungslängenausgleichs wurde 1967 von Julg und François der Julg-Index A_j (s. Gleichung 3) entwickelt, der das erste strukturelle Aromatizitätskriterium darstellt.^[77] Die Molekülgeometrie ist die Grundlage dieses Index, welcher die Abweichungen der einzelnen peripheren Bindungslängen n vom durchschnittlichen Bindungsabstand erfasst.

$$A_j = 1 - \frac{225}{n} \sum_{r=1}^n \left(1 - \frac{R_r}{R} \right)^2 \quad (3)$$

n stellt die Anzahl der konjugierten Bindungen dar, R_i den individuellen Bindungslängenabstand und R die durchschnittliche Bindungslänge. Zur Skalierung dient die empirische Konstante 225. Somit gilt für die Kekulé-Struktur von Benzol ein Julg-Index von 0, währenddessen für Systeme mit gleichen Bindungslängen (Benzol) $A_j = 1$.^[73, 74] Ein Nachteil des Julg-Indexes ist, dass die Bestimmung der Aromatizität auf carbocyclische Systeme beschränkt ist und bei polycyclischen Verbindungen sogar nur auf einzelne Ringe innerhalb der Verbindung reduziert ist.^[78]

Ein zweites strukturelles Kriterium wird als HOMA-Index (harmonic oscillator model of aromaticity) bezeichnet,^[79]

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum (R_{\text{opt}} - R_i)^2 \quad (4)$$

wobei n wieder die Anzahl der konjugierten Bindungen, R_i die individuelle Bindungslänge und α und R_{opt} empirische Konstanten darstellen. Für C-C-Bindungen entspricht $\alpha = 257.7 \text{ \AA}^{-2}$. Dies wurde so gewählt, um den HOMA-Wert der Kekulé-Struktur des Benzols auf Null und für Systeme mit gleichlangen Bindungen auf eins zu skalieren. Anstelle der durchschnittlichen Bindungslänge wird in diesem Modell eine optimale Bindungslänge vorgeschlagen, die mit Hilfe der Theorie des harmonischen Oszillators ermittelt werden kann. Die Berechnung wird folgendermaßen durchgeführt:

Die Energie der C-C-Bindungen setzt sich zusammen aus dem Gleichgewichtszustand und der Deformationsenergie, die wiederum durch Stauchung der Einfachbindung sowie Streckung der Doppelbindung berechnet wird.

$$E_{\text{def}} = -\frac{1}{2} \left[k_d \sum_r (R_r - R_d)^2 + k_s \sum_r (R_r - R_s)^2 \right] \quad (5)$$

Hierbei stellen k_d und k_s die Kraftkonstanten sowie R_d und R_s die Bindungslänge der jeweiligen Doppel- bzw. Einfachbindung im 1,3 Butadien dar. R_r repräsentiert die Länge der betrachteten Bindung. Durch Minimierung der Deformationsenergie wird die optimale Bindungslänge ermittelt.

$$R_{opt} = \frac{(k_s R_s + k_d R_d)}{k_s + k_d} \quad (6)$$

Weiterhin wird angenommen, dass die Kraftkonstante der Doppelbindung der zweifachen Kraftkonstante der Einzelbindung entspricht.^[79, 80] Damit beträgt für C-C-Bindungen $R_{opt} = 1.388 \text{ \AA}$.^[79b] Folglich ist der HOMA-Index eine Funktion, die das Ausmaß der Energie, welche sich aus der Deformation der Bindungslänge vom optimalen Wert ergibt, widerspiegelt.^[80]

Grundsätzlich kann der HOMA-Index in die zwei Terme EN und GEO unterteilt werden. Die Bindungslängenvergrößerung wird durch die Gleichung EN beschrieben, währenddessen GEO die Bindungsalternanz repräsentiert.

$$\text{HOMA} = 1 - \text{EN} - \text{GEO} \quad (7)$$

mit

$$\text{EN} = f\alpha(R_{opt} - R_{av})^2 \quad (8)$$

$$f = \begin{cases} 1 : R_{av} > R_{opt} \\ -1 : R_{av} < R_{opt} \end{cases} \quad (9)$$

$$\text{GEO} = \frac{\alpha}{n} \sum_{i=1}^n (R_{av} - R_i)^2 \quad (10)$$

R_{av} stellt die mittlere, R_i die individuelle Bindungslänge dar.^[78]

Strukturelle Aromatizitätskriterien können im Allgemeinen nicht bei jedem System angewendet werden, da sie zu widersprüchlichen Aussagen führen können. Dies kann am Beispiel der cyclischen Borazin Verbindung ($\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$), die isoster zu Benzol ist, erläutert werden. Borazin besitzt 6 π -Elektronen sowie eine Bindungslängengleichheit von 1.431 \AA auf dem theoretischen Niveau B3LYP/-6-311+G**. Jedoch zeigen magnetische Aromatizitätskriterien wie die magnetische Suszeptibilitätsexaltation mit einem Λ -Wert von -1.7 ppm , dass Borazin nicht aromatisch ist (Benzol besitzt einen Wert von -13.4 ppm und eine Bindungslängengleichheit von 1.395 \AA) bezüglich B3LYP/6-311+G**. ^[12] Grundsätzlich

sollte die Bindungslängenvarianz daher nicht als einziges Kriterium zur Charakterisierung von Aromatizität benutzt werden.

3.3.2 Magnetische Aromatizitätskriterien: MAGS, NICS

3.3.2.1 Magnetische Suszeptibilität χ_m

Die magnetische Suszeptibilität χ_m (MAGS) ist eine physikalische Größe, die die Magnetisierung einer Probe in einem externen Magnetfeld angibt. In einem Magnetfeld der Stärke H wird in der Verbindung eine molare Magnetisierung M induziert.

$$M = \chi_m H \quad (11)$$

Systeme mit positivem χ_m -Wert bezeichnet man als paramagnetisch, mit negativem χ_m -Wert als diamagnetisch. Die Anzahl der Elektronen in der Verbindung sowie das Volumen des Systems korreliert häufig mit der Suszeptibilität. Daher ist diese stark von der Größe der zu untersuchenden Verbindung abhängig. Grundsätzlich sind Verbindungen, die durch ein externes Magnetfeld einen entgegengesetzten (negativen) Ringstrom erzeugen können, diatrop und werden als aromatisch charakterisiert. Systeme mit einem paramagnetischen Ringstrom werden als antiaromatisch klassifiziert.^[81]

3.3.2.2 Kernunabhängige Verschiebung (Nucleus-Independent Chemical Shifts, NICS)

Das Konzept der Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) beschreibt die absolute magnetische Abschirmung im Ringzentrum.^[82] Die magnetische Abschirmung ist unabhängig vom Kern und kann daher an jedem beliebigen Punkt in ppm ermittelt werden. Grundsätzlich wird die Position jedoch im geometrischen Mittel aller Schweratome lokalisiert. Die Berechnung erfolgt über Einführung eines ghost-atoms an der geometrisch gemittelten Position und anschließender NMR-Analyse. Positive NICS-Werte charakterisieren Verbindungen als antiaromatisch, negative als aromatisch. Da die C-H- und C-C-Bindungen auch das magnetische

Umfeld beeinflussen und die NICS-Werte für nichtaromatische, gesättigte und nichtgesättigte Kohlenwasserstoffe nicht null ergeben, musste die NICS-Methode weiterentwickelt werden. Diese Entwicklung wird als NICS(1) bezeichnet, in der das ghost-atom im Abstand von einem Ångström über der Position NICS(0) eingefügt und anschließend kalkuliert wird.^[88] Diese Methode findet aber in der Literatur kaum Verwendung, weswegen in dieser Arbeit die NICS(0)-Methode benutzt wurde. Kritisch zu betrachten ist die mangelnde experimentelle Messbarkeit der NICS-Werte und das bei kleineren bzw. unebenen Molekülen lokale Abschirmungseffekte zum Gesamteffekt addiert werden.^[83]

3.4 Linking Number, Twist und Writhe

Die Knotentheorie ist ein Teilbereich der Topologie, die bisher vor allem bei der Behandlung von topologischen Fragen im Zusammenhang mit DNA Verwendung findet. Die DNA ist ein Biomolekül, welches die gesamte Erbinformation eines Lebewesens enthält. Sie besteht aus zwei langen Nucleinsäuresträngen mit komplementärer Basensequenz, die eine Doppelhelix-Struktur bilden. Topologische

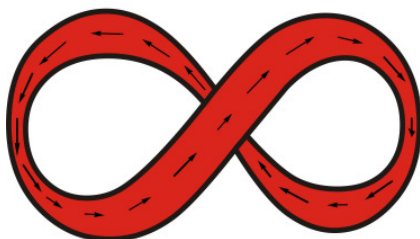


Abbildung 33. Geschlossenes Band mit eingezeichneter Mittelachse.

Besonderheiten zeigen ringförmige DNA, wie sie in vielen Bakterien und Viren, aber auch in den Mitochondrien der menschlichen Zellen vorkommen. Im Folgenden werden für die topologische Beschreibung drei Invarianten näher erläutert, diese sind der Twist (T_w , Torsion), die Linking Number (L_k , Verschlingungszahl, Verwindungszahl) und der Writhe (W_r , Drehung, Verzerrung).^[84] Zur besseren

Veranschaulichung wird die DNA als Band im dreidimensionalen Raum dargestellt, deren Enden zusammengeklebt sind. Die Ränder des Bandes repräsentieren die Ränder der Nukleinstränge der Doppelhelixstruktur. Die Pfeile in der Mitte des Bandes symbolisieren dessen Achse (s. Abb. 33). Ist das Band starr im Raum fixiert, ist die Topologie des Bandes

festgelegt. Die Invariante Twist (T_w) bezeichnet die Drehung der Ränder eines Bandes hinsichtlich seiner Mittelachse in einer Ebene (s. Abb. 34), wobei ein halber Kreisumlauf im Uhrzeigersinn der Einheit 1 entspricht, entgegengesetzt -1 . Ein unverdrehtes Band hat die Einheit Null. Grundsätzlich muss der Twist keine ganze Zahl sein. Liegt die Achse nicht in einer Ebene, so entspricht der Twist dem Integral des Twistzuwachses längs der Achse, bzw. die Anzahl der Drehungen der Seitenränder um die Achse im Winkelmaß.

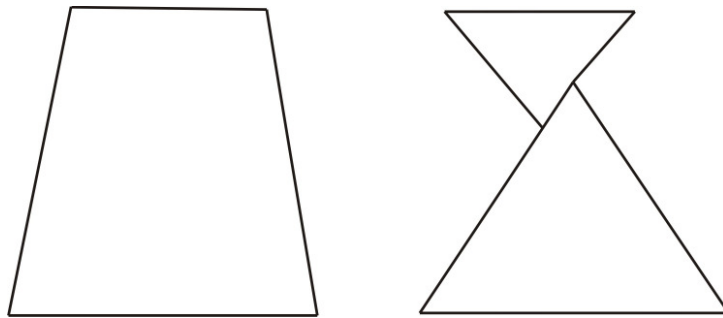


Abbildung 34. Ein offenes Band in der Ebene unverdreht (links) $T_w = 0$ und ein einfach verdrehtes Band (rechts) $T_w = 1$.

Die zweite Invariante wird als Linking Number L_k (Verschlingungszahl, Verwindungszahl) bezeichnet, die angibt wie die Ränder des Bandes miteinander „verlinkt“ sind. Sind beide Ränder des Bandes nicht miteinander verschlungen und bilden ein Band, so entspricht dies der $L_k = 0$. Ist die Linking Number ungleich Null, entspricht die L_k einer ganzen Zahl (s. Abb. 35).



Abbildung 35. Das Verhältnis der Ränder des Bandes zueinander entspricht der Linking Number, keine Verschlingung $L_k = 0$ (links), eine Verschlingung $L_k = 1$ (rechts).

Die Orientierung der Verschlingung wird angegeben mit $+1$ für die erste Kreuzungsart oder -1 für die zweite Kreuzungsart. Bei der Kreuzung der ersten Art wird der

untenliegende Pfeil durch Drehung in Richtung des Uhrzeigersinnes mit dem obenliegenden Pfeil zur Deckung gebracht, für die zweite Kreuzungsart wird entgegen des Uhrzeigersinnes gedreht (s. Abb. 36).

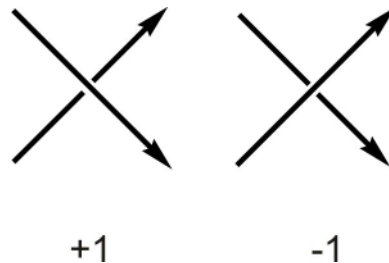


Abbildung 36. Orientierung der zwei Arten von Kreuzungen: +1 (links) und -1 (rechts).

Die Linking Number kann auch durch den von R. Herges im Jahre 2006 vorgestellten „Cut Test“ relativ einfach bestimmt werden.^[85] Demnach wird ein Band entlang seiner Mittelachse durchschnitten. Erhält man zwei gleich große nicht getwistete Ringe, so betrug die Linking Number des zerschnittenen Rings Null. Wird ein Band mit Linking Number 1 durchschnitten, erhält man einen doppelt so großen Ring wie den zuvor durchschnittenen Ring. Der große Ring wiederum besitzt nun eine L_k von vier. Beim Durchschneiden eines Bandes mit $L_k = 2$ bilden sich zwei ineinandergreifende Ringe, sogenannte Catenane (s. Abb 37). Beide sind wiederum einfach getwistet.

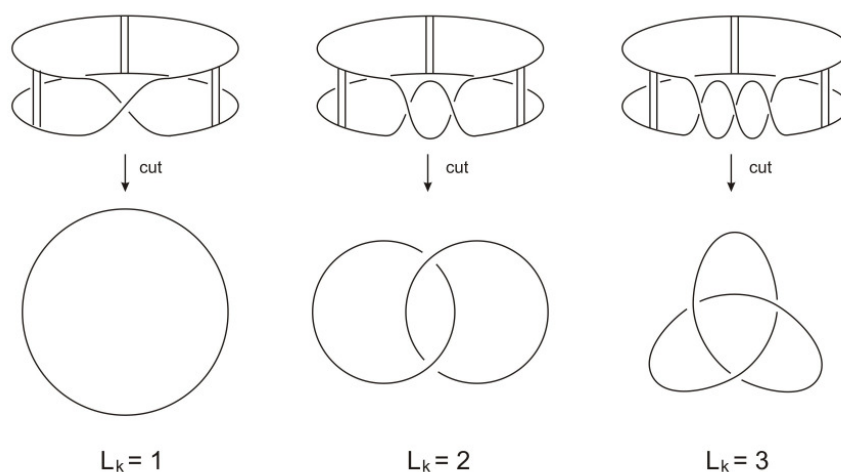


Abbildung 37. Cut Test: Bänder mit verschiedener Linking Number werden entlang der Mittelachse getrennt und ergeben unterschiedliche Produkte.^[85]

Hat ein Band die $L_k = 3$, ergibt der „Cut Test“ den sogenannten Kleeblattknoten. Die letzte Invariante, der Writhe W_r , beschreibt die Verzerrung der Achse im Raum und stellt somit die Verwindung der Bandachse um sich selbst dar. Für die Definition des Writhe wird der Mittelwert M aller möglichen Projektionen der signierten Überkreuzungszahl K benötigt. Die signierte Überkreuzungszahl K beschreibt die Summe aller Markierungen $+1$ bzw. -1 , die an den Überschneidungen der Achsenprojektionen mit sich selbst erfolgen.^[84] Es werden die Projektionen berücksichtigt, die sich als zweidimensionales Bild durch die Betrachtung von verschiedenen Punkten der Sphäre ergeben (s. Abb. 38). Die Sphäre bezeichnet die Kugeloberfläche, die wiederum die Mittelachse des Bandes umgibt.

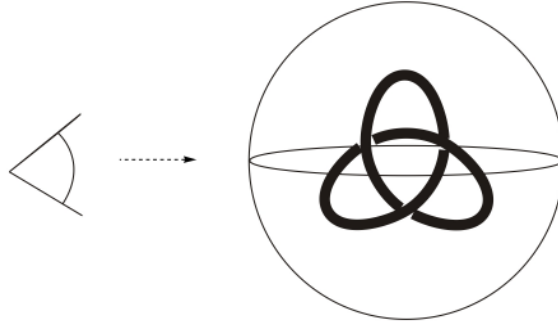


Abbildung 38. Die Mittelachse eines Bandes wird von verschiedenen Punkten der umgebenden Sphäre beobachtet.

Durch alle Beobachtungspunkte der Einheitssphäre A wird das Integral aller signierten Überkreuzungszahlen erzeugt. Eine weitere Division durch das Integral der konstanten Funktion eins über die Einheitssphäre ergibt:

$$M = \frac{\int K \cdot dA}{\int dA} \quad (12)$$

$$M = \frac{\int K \cdot dA}{4\pi} \quad (13)$$

wobei $\int dA$ den Oberflächeninhalt der Sphäre bezeichnet.

Diese Gleichungen gelten für Bänder, die in einer Ebene liegen. Liegt die Achse nicht in einer Ebene, ist die Berechnung der Verzerrung deutlich komplizierter und benötigt genauere Gleichungen zur Beschreibung der Achse im dreidimensionalen Raum.^[80]

J. White, B. Fuller und G. Călugăreanu leiteten unabhängig voneinander folgende Beziehung der drei Invarianten ab.^[86]

$$L_k = T_w + W_r \quad (14)$$

Durch die Gleichung (14) ist es möglich bei Kenntnis zweier Invarianten die dritte zu ermitteln. Liegt die Mittelachse des Bandes in einer Ebene, so beträgt der Writhe $W_r = 0$ (s. Abb. 39, Beispiel a, links). Durch die Verschlingung der Ränder des Bandes miteinander ist $L_k = 3$ und der $T_w = 3$. In der Abbildung 39 windet sich das Band b einmal um seine Mittelachse ($W_r = 1$), die Anzahl der Drehungen der Seitenränder entspricht zwei und somit gilt für die Linking Number der Wert drei.

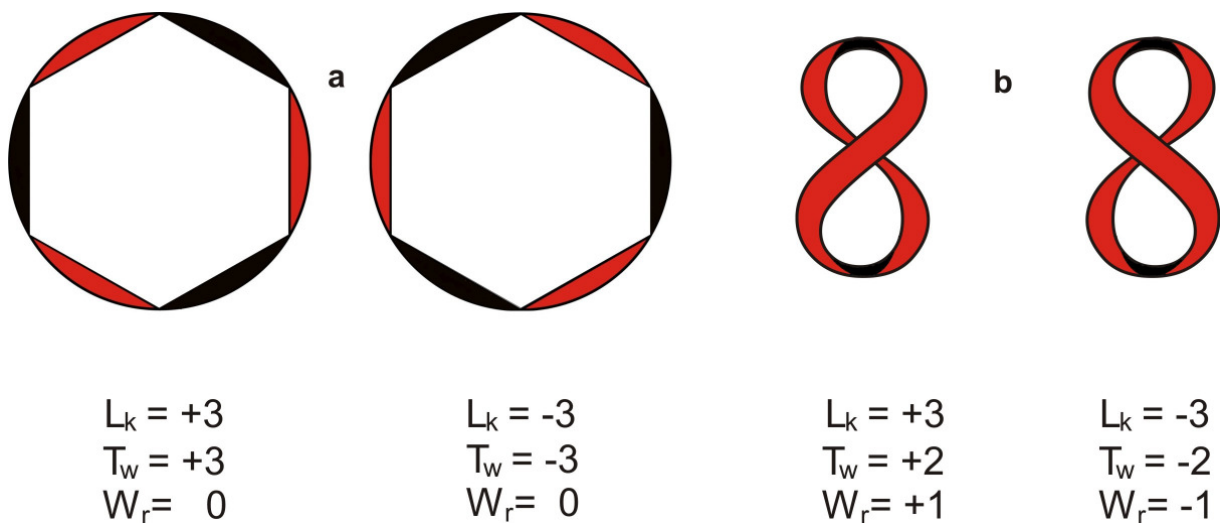


Abbildung 39. Identische Linking Number L_k mit unterschiedlichem Twist T_w und Writhe W_r .^[87]

Die Wechselbeziehung zwischen den drei Invarianten führte zu dem Konzept der Überdrehung, das vor allem bei Telefonen mit Schnur bekannt ist. Im spannungsfreien Zustand liegt die Telefonschnur spiralförmig in der Ebene. Wird die Schnur jedoch an einem Ende gedreht, nimmt die Schnur eine überdrehte Lage

ein. Sie ist aus der Ebene gedreht und um ihre Achse im Raum verzerrt. Dieses Phänomen kommt auch bei ringförmigen Molekülen wie z. B. der DNA vor. So liegt beispielsweise die DNA in der Ebene, durch ein Enzym wird diese zerschnitten, die Schnittenden werden verdreht und wieder verbunden. Dadurch erhöht sich die Linking Number und der Twist der DNA um den Betrag eins, aber nur wenn die Mittelachse der DNA immer noch in der Ebene liegt. Das Molekül ist nun überdreht und stark gespannt. Durch Drehung aus der Ebene und Verschlingen um sich selbst gelangt das System in einen energetisch vorteilhafteren Zustand. Während sich der Twist um beispielsweise eins verringert, muss sich der Writhe, da die Linking Number konstant bleiben muss, um diesen Betrag erhöhen. Ein Anteil des Twists wird so durch den Writhe ersetzt bzw. in diesen umgewandelt.

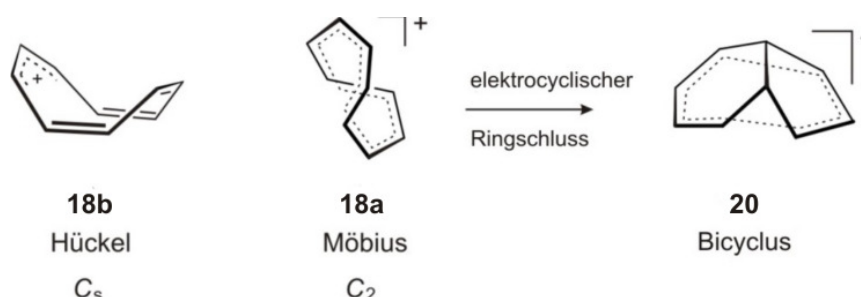
Das Konzept der drei Invarianten wird mittlerweile erfolgreich in der topologischen Beschreibung der DNA angewendet. Fowler und Rzepa^[87] übertrugen die Vorstellung auf ringförmige Moleküle wie z.B. Annulene. Sie konnten nachweisen, dass das [16]Annulen^[88] eine doppelt-getwistete Form einnimmt ($L_k = 2$) und nicht wie zuvor beschrieben als halb-getwistetes System ($L_k = 1$) vorliegt.^[89] Rzepa überlegte damals, warum diese Systeme so eine große Stabilität besaßen und vermutete, dass bei höher-getwisteten Systemen der Anteil des „elektronischen Twists“ durch einen Anteil des Writhe ausgetauscht wird, was eine bessere Überlappung des π -Systems zur Folge hat. Vorteilhaft wirkt sich auch eine geringere Spannung innerhalb des Ringes aus. Beispielhaft für ein solches System ist das doppelt-getwistete [14]Annulen ($L_k = 2$) mit D_2 -Symmetrie, welches sich in Form einer Acht (eine 3D-Form der Lemniskate von Bernoulli) anordnet. Diese Form wird mittlerweile als charakteristisch für doppelt-getwistete Systeme angesehen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Is the [9]Annulene Cation a Möbius Annulene?

Bucher G., Grimme S., Huehnerbein R., Auer A. A., Mucke E., Köhler F., Siegwirth J., Herges R. *Angew. Chem.* **2009**, 21, 10156-10159; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9971-9974.

Im Rahmen eines Kooperationsprojekts mit den Arbeitsgruppen Bucher, Auer und Grimme konnte die Struktur des [9]Annulenkations theoretisch unter Anwendung von DFT, SCS-MP2 und Coupled-Cluster-Methoden und experimentell aufgeklärt werden. Das [9]Annulenkation liegt in zwei isomeren Formen vor, der möbiusaromatischen Struktur **18a** mit C_2 -Symmetrie und dem anti- bzw. nichtaromatischen bootähnlichen C_s Hückelisomer **18b**. Entsprechend der Ergebnisse der theoretischen Berechnungen inklusive Korrekturen für das Lösungsmittel, Frozen-Core sowie der Schwingungsbeitrag zur Enthalpie sind beide isoenergetisch zueinander.



Die UV/Vis-Spektren der Laserflashphotolyse-Experimente zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den TD-DFT-berechneten UV/Vis-Spektren der Hückel-spezies **18b** des [9]Annulenkations. Beide Spektren zeigen eine markante Absorption im langwelligen Bereich bei ca. 570 nm. Bei keinem anderen Isomer des [9]Annulenkations tritt eine Absorptionen über 370 nm auf. Auch die beobachtete Lebenszeit stimmt mit der berechneten Energiebarriere für den Ringschluß der Hückelstruktur **18b** zur bicyclischen Verbindung **40** überein. Ob die Möbiusstruktur **18a** in geringen Konzentrationen vorliegt, kann nicht ausgeschlossen werden. Vermutlich liegen beide Isomere in einem schnellen Gleichgewicht vor.

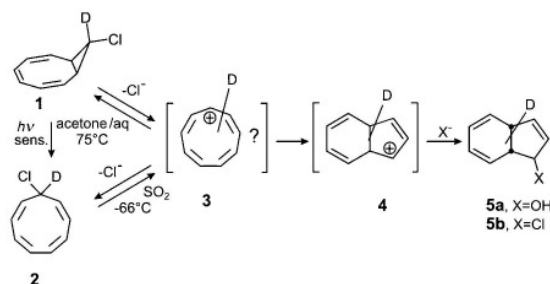
Annulenes

Is the [9]Annulene Cation a Möbius Annulene?*

Götz Bucher,* Stefan Grimme,* Robert Huenerbein, Alexander A. Auer,* Eva Mucke,
Felix Köhler, Jan Siegwarth, and Rainer Herges*

Möbius annulenes^[1] are highly unusual compounds because they break the Hückel rule. This violation of one of the most pivotal laws in chemistry was first theoretically predicted in 1964 by Heilbronner, who stated that introducing a 180° twist in an antiaromatic $4n$ π electron annulene would make it stable; that is, the Möbius twist would reverse the Hückel rule.^[2] As a restriction, Heilbronner argued that the reduced p orbital overlap induced by the twist would lower the stability, and only very large rings ($> [20]$ annulenes) would be isolable. However, Heilbronner's concerns are only valid for planar Möbius rings. In three dimensions, the twist can be projected into writhe, (that is, the twisted ring adopts a figure-of-eight shape), which alleviates the overlap problem and most of the strain.^[3] Therefore, smaller Möbius rings could also be stable. Indeed, the first Möbius annulene that was synthesized (39 years after Heilbronner's theoretical prediction) was a [16]annulene.^[4] Meanwhile, a number of extended Möbius porphyrins were prepared and characterized.^[5]

The first evidence for a Möbius annulene as a short-lived intermediate was obtained a few years after Heilbronner's seminal work. In 1971, Schleyer et al. observed that upon solvolysis, 9'-chloro-9-deuterobicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene **1** yields dihydroindenol (**5a**) in which the deuterium was stochastically distributed over all nine carbon centers.^[6] Anastassiou and Yakali observed a similar scrambling process upon solvolysis of deuterated 9-chlorocyclononatetraene **2** (Scheme 1).^[7]

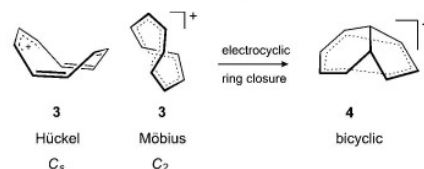


Scheme 1. Generation of the [9]annulene cation **3** as a short-lived intermediate by solvolysis of two different precursors (**1** and **2**). If **1** and **2** are deuterated at the 9-position, the deuterium is equally scrambled over all the carbon centers in **5**.

The ease of solvolysis is remarkable, and Yakali speculated that the otherwise instable and antiaromatic [9]annulene cation **3** could be stabilized by Möbius aromaticity.^[8] However, direct spectroscopic observation by NMR spectroscopy at -80°C and trapping reactions to show the intermediacy of the [9]annulene cation were unsuccessful. The formation of a transannular bond by electrocyclic ring closure at (symmetry or time averaged symmetry) equivalent positions is clearly very fast and leads to the dihydroindene cation **4**, which explains the deuterium scrambling.

In 1998, Schleyer et al. presented evidence, based on theoretical calculations, that the [9]annulene cation is indeed a strongly aromatic Möbius annulene (NICS: -13.4).^[9] The structure has one *trans* bond and a three-dimensional figure-of-eight structure with C_2 symmetry. According to DFT calculations (B3LYP/6-311 + G**), there is another (*all-cis*) isomer, which is not twisted and only 0.9 kcal mol^{-1} higher in energy. (Scheme 2.) Frequency calculations revealed that this structure is a transition state. CCSD(T)/DZP single-point calculations confirmed the energy difference in favor of the Möbius isomer. ($\Delta E = 1.1\text{ kcal mol}^{-1}$)

Meanwhile, it has become evident that DFT methods suffer from the self-interaction error that leads to the overestimation of the stability of delocalized states.^[10]



Scheme 2. Hückel and Möbius isomers of the [9]annulene cation and the homoaromatic product of the electrocyclic ring closure reaction.

[*] Dr. G. Bucher^[†]

Ruhr-Universität Bochum, Organische Chemie II
Universitätsstrasse 150 (Germany)

Prof. S. Grimme, R. Huenerbein
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster
Corrensstrasse 40, 48149 Münster (Germany)
E-mail: grimmes@uni-muenster.de

Dr. A. A. Auer
Max-Planck-Institut für Eisenforschung
Max-Planck-Straße 1, 40237 Düsseldorf (Germany)
E-mail: auer@mpie.de

E. Mucke, Dr. F. Köhler, Dr. J. Siegwarth, Prof. Dr. R. Herges
Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Universität Kiel
Otto-Hahn-Platz 4, 24118 Kiel (Germany)
E-mail: rherges@oc.uni-kiel.de

[†] Current address: WestCHEM Department of Chemistry
University of Glasgow, Joseph Black Building, University Avenue
Glasgow G12 8QQ (UK)
E-mail: goebu@chem.gla.ac.uk

[**] This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG).

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200900886>.

Communications

Hybrid density functionals including HF exchange attenuate the problem; however, there are a number of examples in which B3LYP favors aromatic over non-aromatic structures by several kcal mol⁻¹, especially for annulenes.^[11] Recently, two reviews were published that address the severe problems of the B3LYP functional.^[12] Therefore, it was to be expected that the very small energy preference of the aromatic Möbius structure over the non-aromatic Hückel isomer could eventually be reversed if adequate theoretical methods would be applied.

Herein we present theoretical and experimental evidence that the [9]annulene cation is probably not an aromatic twisted Möbius structure, but rather a weakly antiaromatic or non-aromatic Hückel annulene (NICS: -0.9). However, based on our calculations and LFP experiments, we cannot exclude that the Möbius species could be present in small concentrations in a fast equilibrium with the Hückel isomer.

To make sure that we would not overlook a stable isomer of the [9]annulene cation **3**, we generated a large number of structures using a Monte Carlo algorithm, checked for redundancy,^[13] and optimized the remaining structures at various DFT levels (see computational details). In agreement with Schleyer et al.^[9] the Möbius (*C*₂ symmetry) and the Hückel structure (*C*_s symmetry) were found to be the most stable stationary points of the [9]annulene cation. To compare the relative energies of the [9]annulene cation isomers, we applied the density functionals KMLYP and BH&HLYP^[1b] including a large amount of Fock exchange (50% vs. 20% in B3LYP). As expected, the relative stability of Hückel and Möbius isomers changed in favor of the non-twisted Hückel structure (Table 1).

Both the Möbius and Hückel structures vary mainly in the dihedral angle θ of a single bond (Figure 1). The Möbius isomer contains one *trans* bond and the Hückel species is *all-cis*. Both structures can be converted into one another by a torsion around this bond.

The potential energy surface (PES) is quite flat in the region of the torsion angle θ between 70–95°. At this section, three stationary points, weakly antiaromatic or non-aromatic Hückel structures of *C*_s, *C*₁, and *C*₂ symmetry (NICS = 0.34, 0.27, -0.13 (KMLYP)), were located. The *C*_s Hückel isomer, which was previously found to be the transition state of the racemization of the *C*₂ Möbius species at the B3LYP level,^[9] is more stable than its Möbius topology counterpart when using the KMLYP functional (see Table 1). The energy difference between the *C*_s, *C*₁, and *C*₂ Hückel structures is smaller than 1.0 kcal mol⁻¹ at all basis sets, the *C*_s structure being the most stable at KMLYP/aug-cc-pVTZ. Calculations using the BH&HLYP functional agree with those obtained with KMLYP. The *C*_s, *C*₁, and *C*₂ stationary points with Hückel topology were also found at the BH&HLYP level (see the Supporting Information).

We also repeated the calculations using the B3LYP functional (see the Supporting Information). In agreement with previous calculations,^[9] the Möbius isomer is the global minimum and the *C*_s structure is a transition state. The *C*₁ and *C*₂ Hückel isomer were not found on the potential energy surface. Although B3LYP is known to overestimate delocalization in annulenes, as mentioned above, the energy differ-

Table 1: Relative energies of the Hückel and Möbius isomers using various DFT and ab initio methods.

Energy		Level	Optimization	$\Delta E_{\text{H-M}}^{[a]}$
CCSD(T)/ CCSD(T)/ CCSD(T) ^[e]	cc-pVTZ CBS ^[d] CBS ^[f]	KMLYP	cc-pVTZ	−1.15
		BH&HLYP	cc-pVTZ	— ^[b]
		B3LYP	cc-pVTZ	1.04
		SCS-MP2	TZVPP ^[c]	3.45
		SCS-MP2	TZVPP	1.23
		SCS-MP2	TZVPP	0.83
		CCSD(T) ^[e]	cc-pVTZ	0.62
Corrections:				
Solvent ^[d]				−0.31
Frozen core		SCS-MP2	cc-pVTZ	−0.12
Thermo ^[h]		SCS-MP2	TZVPP	−0.27
Final energy including corrections:				
CCSD(T)/	CBS ^[d]	SCS-MP2	TZVPP	0.13
CCSD(T) ^[e]	CBS ^[f]	CCSD(T) ^[e]	cc-pVTZ	0.04

[a] Relative energy of the *C*_s Hückel structure with respect to the *C*₂ Möbius isomer in kcal mol⁻¹. [b] The Möbius isomer is not a stationary point. [c] def2-TZVPP basis set.^[25] [d] Complete basis set extrapolation applying the Helgaker scheme^[15] using SCS-MP2/cc-pVQZ and SCS-MP2/cc-pV5Z calculations and a CCSD(T)/cc-pVTZ correction. [e] All-electron calculation. [f] Complete basis-set extrapolation applying the Helgaker scheme^[15] using CCSD(T)/cc-pVTZ and CCSD(T)/cc-pVQZ calculations. [g] COSMO^[16] calculations using acetonitrile as solvent at the B3LYP/def2-TZVPP level. [h] Vibrational contributions to the enthalpy at the SCS-MP2/def2-TZVPP level.

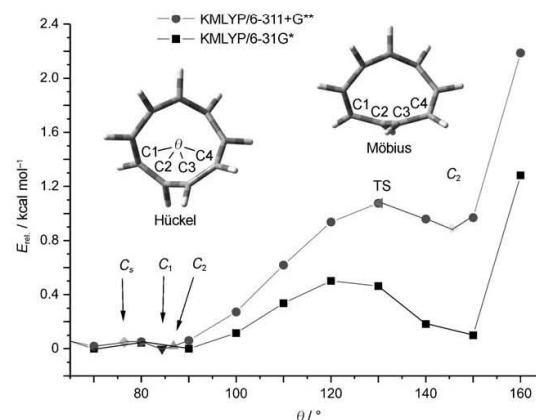


Figure 1. KMLYP calculated minimum energy reaction path of the topological isomerization of Hückel and Möbius [9]annulene cations. Relative energy is given as a function of the dihedral angle θ , TS = transition state.

ence between the *C*_s Hückel isomer and the *C*₂ Möbius species decreases from 2.18 to 0.92 kcal mol⁻¹ upon increasing the basis set from 6-31G to 6-311++G** and from 1.46 to 0.74 kcal mol⁻¹ (cc-pVDZ to aug-cc-pVTZ).

We also applied the SCS-MP2 method^[14] in combination with a TZVPP basis set for optimization and performed single-point calculations at the CCSD(T) level of coupled-cluster theory. The complete basis-set limit (CBS) was

estimated using the Helgaker extrapolation scheme on the SCS-MP2 level.^[15] At this level of theory, the energy difference between the Hückel and Möbius isomer is 0.83 kcal mol⁻¹ in favor of the Möbius structure. Solvent effects using the COSMO approach^[16] and acetonitrile as the solvent, and consideration of vibrational contributions to the enthalpies, reduce the energy difference to 0.13 kcal mol⁻¹ (Table 1). At this level of theory both isomers are almost isoenergetic. Upon optimization of the Hückel and Möbius structures at the CCSD(T) level (which is often called the gold standard of quantum chemistry) and application of the above corrections, the energy difference is further reduced to 0.04 kcal mol⁻¹ (Table 1).

The theoretical results suggest that Hückel and Möbius structures are isoenergetic within computational estimated error (± 0.1 kcal mol⁻¹). We performed a laser flash photolysis (LFP) study to compare the theoretical findings with experiments and to finally settle the question whether the [9]annulene cation **3** has a Möbius or a Hückel structure. The LFP setup has been described in detail elsewhere.^[17]

Nanosecond LFP ($\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm) of a 0.1 mM solution of the non-deuterated precursor **1H** in acetonitrile, purged with argon, resulted in the observation of two transient species. Transient **A** ($\lambda_{\text{max}} = 346$ and ca. 590 nm, $\tau = 1.5$ μ s) was not quenched by oxygen, but reacted with methanol (see the Supporting Information). On the other hand, saturation of the solution with NaN₃ or addition of 20 mM tetra-*n*-butylammonium bromide had no effect on the transient lifetime. As the intensity of transient **A** correlates linearly with the laser energy (see the Supporting Information), it is formed in a monophotonic process. Figure 2 presents a comparison of the experimental transient spectrum of **A** with the TD-DFT-calculated UV/Vis spectrum of the [9]annulene cation **3** in its C_s Hückel geometry. According to our calculations, the long-wavelength absorption of about 570 nm is characteristic for

the Hückel isomers of **3**. No other isomer of the [9]annulene cation, including the Möbius structure, exhibits an electronic transition above 370 nm, nor does the product **4** or **5** or the bicyclic precursor **1**. The chemical reactivity and the good agreement between the measured and the calculated UV/Vis spectrum (Figure 2) provide further evidence that transient **A** is identical with the Hückel structure of the [9]annulene cation **3**. The lifetime of the transient **A** ($\tau = 1.5$ μ s) is also in qualitative agreement with the calculated barrier ($\Delta H^\ddagger = 4.1$ kcal mol⁻¹ at the CCSD(T)/cc-pVTZ//SCS-MP2/def2TZVPP level of theory) for the electrocyclic ring closure of Hückel C_s **3** to form the bicyclic product **4**.

The second transient **B** has a lifetime $\tau = 60$ μ s, with $\lambda_{\text{max}} = 268$ nm and circa 330 nm. It is not quenched by oxygen, and the addition of 1 % MeOH or addition of tetra-*n*-butylammonium bromide up to 20 mM does not reduce its lifetime. The transient UV/Vis spectrum of **B** is in qualitative agreement with the calculated UV/Vis spectrum of *all-cis*-9-chlorocyclononatetraene, **2H**,^[18] which is known to be formed from **1** in a photochemical reaction.^[7a] Chlorocyclononatetraene **2** solvolyzes very rapidly in liquid SO₂,^[7b] which is in agreement with the observed short lifetime in our LFP experiment.

In conclusion, high-level coupled-cluster calculations, including corrections for solvent and vibrational contributions, predict that the Hückel and the Möbius isomer of the [9]annulene cation are very close in energy. UV/Vis spectra measured in LFP experiments clearly are in favor of a "normal" Hückel structure being the most stable isomer of the [9]annulene cation. The aromatic $4n$ electron Möbius structure might be in equilibrium with the Hückel structure under the experimental conditions albeit in small concentrations below the detection limit. Thus, even though a number of Möbius extended porphyrins have been found within the last few years, an example for a stable charged or uncharged parent Möbius annulene is still elusive.

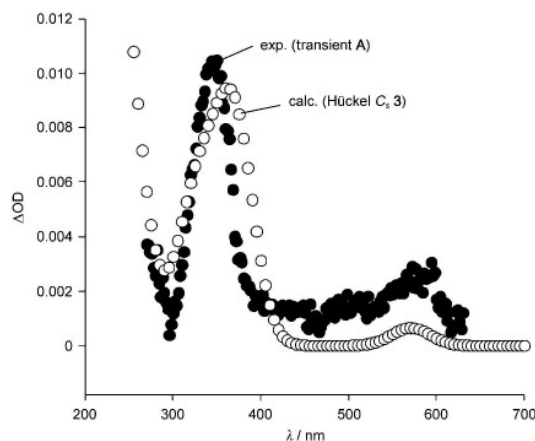


Figure 2. ●: Transient **A**, experimental transient difference spectrum observed after LFP of **1H** in acetonitrile under an argon atmosphere (530 ns after LFP of **1H** minus 7.5 μ s after LFP). ○: Calculated UV/Vis spectrum (TD-B3LYP/6-31G*//BH&HLYP/aug-cc-pVTZ) of the C_s-symmetric Hückel isomer **3** (for calculation at other levels, see the Supporting Information).

Experimental Section

Computational details: A large set of 524 configurations and conformations of (CH)₉⁺ were generated using a Monte Carlo algorithm and automatically checked for redundancy.^[13] The energies of the remaining 220 structures were computed with the semi-empirical method PM3.^[19] All structures less stable than 65 kcal mol⁻¹ with respect to the most stable structure were discarded, and the remaining 196 candidates were optimized at different levels of DFT. Four different structures, which were more stable than 25 kcal mol⁻¹ with respect to the most stable isomer, could be localized. All DFT, TD-DFT, and ab initio calculations were performed using the Gaussian 03 program,^[20] Turbomole 6.0,^[21] and Molpro 2006.^[22] Geometry optimizations and single-point energy calculations at the frozen core and all-electron CCSD(T)/cc-pVTZ and cc-pVQZ level of theory have been carried out with the parallel version of the CFour program package.^[23]

Experimental details: *anti*-9-Chlorobicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene and *anti*-9-chloro-9'-deutero-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene **1** were prepared from cyclooctatetraene following a literature procedure.^[24] The mixture of *syn* and *anti* isomers were separated by distillation and subsequent column chromatography (silica gel, pentane). The LFP experiments were performed as described

Communications

previously.^[17] Spectroscopic-grade acetonitrile was used for all experiments.

Received: February 13, 2009

Revised: August 18, 2009

Published online: November 24, 2009

Keywords: annulenes · aromaticity · density functional calculations · laser flash photolysis · Möbius arenes

- [1] a) H. S. Rzepa, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3697–3715; b) R. Herges, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4820–4842.
- [2] E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 1923–1928.
- [3] S. M. Rappaport, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7613–7619.
- [4] a) D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, R. Herges, *Nature* **2003**, *426*, 819–821; b) D. Ajami, K. Hess, F. Köhler, C. Näther, O. Oeckler, A. Simon, C. Yamamoto, Y. Okamoto, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5434–5445; c) C. Castro, Z. Chen, C. S. Wannere, H. Jiao, W. L. Karney, M. Mauksch, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2425–2432; d) C. Castro, C. M. Isborn, W. L. Karney, M. Mauksch, P. von R. Schleyer, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3431–3434.
- [5] a) M. Stepień, L. Latos-Grazynski, N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Szterenber, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8015–8019; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7869–7873; b) Y. Tanaka, S. Saito, S. Mori, N. Aratani, H. Shinokubo, N. Shibata, Y. Higuchi, Z. S. Yoon, K. S. Kim, S. B. Bum, J. K. Park, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 693–696; c) J. K. Park, Z. S. Yoon, M.-C. Yoon, K. S. Kim, S. Mori, J.-Y. Shin, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1824–1825; d) E. Pacholska-Dudziak, J. Skonieczny, M. Pawlicki, L. Szterenber, Z. Ciunik, L. Latos-Grazynski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6182–6195; e) J. Sankar, S. Mori, S. Saito, H. Rath, M. Suzuki, Y. Inokuma, H. Shinokubo, K. S. Kim, Z. S. Yoon, J.-Y. Shin, J. Lim, Y. Matsuzaki, O. Matsushita, A. Muranaka, N. Kobayashi, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13568–13579; f) S. Saito, J.-Y. Shin, J. M. Lim, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9803–9806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9657–9660.
- [6] J. K. Barborak, T.-M. Su, P. von R. Schleyer, G. Boche, G. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 279–281.
- [7] a) A. G. Anastassiou, E. Yakali, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3803–3805; b) A. G. Anastassiou, E. Yakali, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 531–532.
- [8] E. Yakali, Dissertation, Syracuse University, NY, **1973**.
- [9] M. Mauksch, V. Gogonea, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2515–2517; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2395–2397.
- [10] M. Lundberg, P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 224103; T. Bally, G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7923–7925; P. Mori-Sanchez, A. J. Cohen, W. Yang, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 201102-1–201102-4.
- [11] a) R. A. King, T. D. Crawford, J. F. Stanton, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10788–10793; b) C. S. Wannere, K. W. Sattelmeyer, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4296–4302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4200–4206.
- [12] S. N. Pieniazek, F. R. Clemente, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7860–7863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7746–7749; P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4295–4297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4217–4219.
- [13] F. Köhler, Dissertation, University of Kiel, **2008**.
- [14] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095–9102.
- [15] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9639–9646.
- [16] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [17] G. Bucher, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2463–2475.
- [18] Comparison of the experimental transient spectrum of **B** with the TD-DFT calculated UV/Vis spectrum of the [9]annulene cation **2** is available in the Supporting Information.
- [19] a) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209–220; b) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 221–264.
- [20] Gaussian03, Revision B.04. M. J. Frisch et al., Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2004**, for full citation see the Supporting Information.
- [21] TURBOMOLE, version 6.0: R. Ahlrichs et al., Universität Karlsruhe **2009**. See <http://www.turbomole.com>.
- [22] MOLPRO, version 2006.1, a package of ab initio programs, H.-J. Werner et al. See <http://www.molpro.net>.
- [23] M. E. Harding, T. Metzroth, J. Gauss, A. A. Auer, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 64–74.
- [24] T. J. Katz, P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2852–2853.
- [25] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

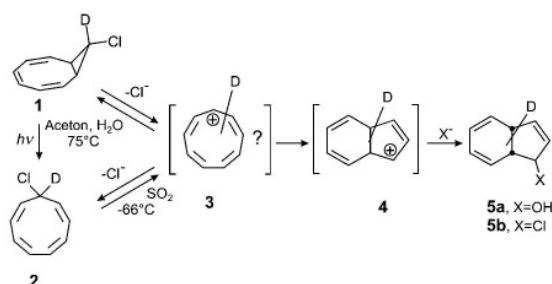
Ist das [9]Annulenkation ein Möbius-Annulen?*

Götz Bucher,* Stefan Grimme,* Robert Huenerbein, Alexander A. Auer,* Eva Mucke, Felix Köhler, Jan Siegarth und Rainer Herges*

Möbius-Annulene^[1] sind ganz besondere Verbindungen, da sie die Hückel-Regel verletzen. Dieser Verstoß gegen eines der wichtigsten Gesetze der Chemie wurde von Heilbronner 1964 vorhergesagt. Er nahm an, dass ein antiaromatisches $4n$ - π -Elektronen-Annulen stabil wird, wenn man es um 180° verdreht; d. h., dass die Möbius-Verdrillung zu einer Inversion der Hückel-Regel führt.^[2] Heilbronner stellte allerdings auch einschränkend fest, dass durch die Verdrillung die p -Orbitalüberlappung verringert wird und daher vermutlich nur sehr große Ringe ($> [20]$ Annulene) als stabile Verbindungen isoliert werden können. Heilbronners Einwand ist jedoch nur für planare Möbius-Ringe gültig. Lässt man eine dreidimensionale Deformation des planaren Rings zu, wird die Verdrillung des π -Systems (Twist) in eine Verdrillung des Ringes selbst (Writhe) projiziert, d. h., der Ring nimmt die Form der Zahl 8 an. Dadurch wird die Spannung verringert und die Überlappung der benachbarten p -Orbitale verbessert.^[3] Daher könnten kleinere Möbius-Ringe letztlich ebenfalls stabil sein. In der Tat war das erste Annulen mit Möbius-Topologie, das synthetisiert wurde, ein $[16]$ Annulen (39 Jahre nach Heilbronners Vorhersage).^[4] Mittlerweile wurde eine große Zahl expandierter Möbius-Porphyrine synthetisiert und charakterisiert.^[5]

Das erste Indiz für ein Möbius-Annulen als kurzlebiges Intermediat wurde einige Jahre nach Heilbronners grundlegender Abhandlung erhalten: 1971 beobachteten Schleyer et al., dass 9'-Chlor-9-deuterobicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien

(1) bei der Solvolyse zum Dihydroindenol (5a) reagierte, wobei das Deuterium stochastisch auf alle neun Kohlenstoffzentren verteilt war.^[6] Anastassiou und Yakali beobachteten einen ähnlichen Verteilungsprozess bei der Solvolyse des deuterierten 9-Chlorcyclooctatetraens 2 (Schema 1).^[7]



Schema 1. Bildung des [9]Annulenkations 3 als kurzlebiges Intermediat bei der Solvolyse zweier verschiedener Vorstufen (1 und 2). Wenn 1 und 2 in 9-Position deuteriert werden, ist das Deuterium im Produkt 5 gleichmäßig auf alle Kohlenstoffzentren verteilt.

Die spontane Solvolyse ist bemerkenswert, und Yakali spekulierte in ihrer Dissertation, dass das ansonsten instabile und antiaromatische [9]Annulenkation 3 möglicherweise durch die Möbius-Aromatizität stabilisiert sein könnte.^[8] Leider konnte der Nachweis des intermediär auftretenden [9]Annulenkations weder durch direkte NMR-spektroskopische Beobachtung bei -80°C noch durch Abfangreaktionen erbracht werden. Offensichtlich ist die Bildung der transannularen Bindung durch den electrocyclischen Ringschluss an symmetrieäquivalenten oder zeitlich gemittelt äquivalenten Positionen sehr schnell und führt zum Dihydroindenol-kation 4, was die gleichmäßige Verteilung des Deuteriums im Produkt erklärt.

1998 präsentierten Schleyer et al. Anhaltspunkte, die auf Rechnungen basierten, denen zufolge das [9]Annulenkation tatsächlich ein stark aromatisches Möbius-Annulen (NICS: -13.4) ist.^[9] Die Struktur enthält eine *trans*-Bindung und eine C_2 -symmetrische Struktur, die der Form der Zahl 8 ähnelt. Nach den dichtefunktionaltheoretischen (DFT-)Rechnungen (B3LYP/6-311 + G**) gibt es eine weitere (all-*cis*-)Struktur ohne Verdrillung, die energetisch nur 0.9 kcal mol^{-1} höher liegt (Schema 2). Frequenzberechnungen offenbarten, dass diese Struktur einem Übergangszustand entspricht. CCSD(T)/DZP-Single-Point-Rechnungen bestätigten die Energiedifferenz zugunsten des Möbiusisomers ($\Delta E = 1.1\text{ kcal mol}^{-1}$).

[*] Dr. G. Bucher^[4]

Ruhr-Universität Bochum, Organische Chemie II
Universitätsstraße 150 (Deutschland)

Prof. S. Grimme, R. Huenerbein
Organisch-Chemisches Institut, Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: grimmes@uni-muenster.de

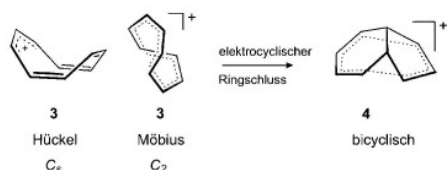
Dr. A. A. Auer
Max-Planck-Institut für Eisenforschung
Max-Planck-Straße 1, 40237 Düsseldorf (Deutschland)
E-Mail: auer@mpie.de

E. Mucke, Dr. F. Köhler, Dr. J. Siegarth, Prof. Dr. R. Herges
Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Universität Kiel
Otto-Hahn-Platz 4, 24118 Kiel (Deutschland)
E-Mail: rherges@oc.uni-kiel.de

[†] Derzeitige Adresse: WestCHEM Department of Chemistry
University of Glasgow, Joseph-Black-Building, University Avenue
Glasgow G12 8QQ (Großbritannien)
E-Mail: goebu@chem.gla.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200900886> zu finden.



Schema 2. Hückel- und Möbius-Isomere des [9]Annulenkations sowie das homoaromatische Produkt der elektrocyclischen Ringschlussreaktion.

Mittlerweile ist bekannt, dass DFT-Methoden wegen eines als Selbstwechselwirkungsfehler bezeichneten Fehlers die Stabilität von delokalisierten Zuständen überschätzen.^[10] Hybrid-Dichtefunktionale mit HF-Austausch vermindern diesen Fehler; allerdings gibt es eine Vielzahl von Beispielen, bei denen z.B. B3LYP aromatische gegenüber nichtaromatischen Strukturen um mehrere kcal mol⁻¹ bevorzugt, besonders bei Annulenen.^[11] In zwei kürzlich erschienenen Übersichtsartikeln werden entsprechende Probleme des B3LYP-Funktional aufzeigt.^[12] Deshalb konnte davon ausgegangen werden, dass sich die geringe energetische Bevorzugung der aromatischen Möbius-Struktur gegenüber dem nichtaromatischen Hückel-Isomer bei Anwendung adäquater theoretischer Methoden umkehren würde.

Wir präsentieren hier nun theoretische und experimentelle Belege, dass das [9]Annulenkation wahrscheinlich keine aromatische, verdrehte Möbius-Struktur hat, sondern als schwach anti- oder nichtaromatisches Hückel-Annulen (NICS: -0.9) vorliegt. Basierend auf unseren Rechnungen und Laserflashphotolyse (LFP)-Experimenten können wir allerdings nicht vollständig ausschließen, dass die Möbius-Spezies in einem schnellen Gleichgewicht mit dem Hückel-Isomer steht und in geringer Konzentration vorliegt.

Um sicherzugehen, dass kein stabiles Isomer des [9]Annulenkations **3** übersehen wird, erzeugten wir eine große Zahl von Strukturen unter Verwendung eines Monte-Carlo-Algorithmus, sortierten redundante Moleküle aus^[13] und minimierten die Energie der verbleibenden Strukturen auf verschiedenen DFT-Niveaus (siehe *Methoden*). In Übereinstimmung mit den Daten von Schleyer et al.^[9] waren die stabilsten stationären Punkte des [9]Annulenkations die Möbius- (*C*₂-Symmetrie) und die Hückel-Struktur (*C*_s-Symmetrie). Zur Berechnung der relativen Energien der [9]Annulenkation-Isomere wendeten wir die Dichtefunktionale KMLYP und BH&HLYP^[11b] an, die einen hohen Anteil an Fock-Austausch (50 gegenüber 20 % in B3LYP) enthalten. Wie erwartet, änderte sich die relative Stabilität des Hückel- und Möbius-Isomers zugunsten der nichtverdrehten Hückel-Struktur (Tabelle 1).

Möbius- und Hückel-Struktur unterscheiden sich hauptsächlich im Diederwinkel θ einer Einfachbindung (Abbildung 1). Im Möbius-Isomer liegt diese Bindung in *trans*-Konfiguration vor, die Hückel-Spezies ist hingegen all-*cis* konfiguriert. Beide Strukturen können durch Torsion dieser Bindung ineinander umgewandelt werden.

Die Potentialenergiehyperfläche ist in der Region zwischen 70 und 95° des Torsionswinkels θ relativ flach. In diesem Abschnitt konnten drei stationäre Punkte als schwach

Tabelle 1: Relative Energie der Hückel- und Möbius-Isomere bei Verwendung verschiedener DFT- und Ab-initio-Methoden.

Energie		Niveau		Optimierung	$\Delta E_{H-M}^{[a]}$
CCSD(T) / CCSD(T) / CCSD(T) / ^[e]	cc-pVTZ CBS ^[d] CBS ^[f]	KMLYP	cc-pVTZ	-1.15	
		BH&HLYP	cc-pVTZ	— ^[b]	
		B3LYP	cc-pVTZ	1.04	
		SCS-MP2	TZVPP ^[c]	3.45	
		SCS-MP2	TZVPP	1.23	
		SCS-MP2	TZVPP	0.83	
		CCSD(T) / ^[e]	cc-pVTZ	0.62	
Korrekturen:					
Lösungsmittel ^[h]					-0.31
Frozen Core					-0.12
Thermo ^[h]					-0.27
Energie einschließlich Korrektur:					
CCSD(T) /	CBS ^[d]	SCS-MP2	TZVPP	0.13	
CCSD(T) / ^[e]	CBS ^[f]	CCSD(T) / ^[e]	cc-pVTZ	0.04	

[a] Relative Energie der *C*_s-Hückelstruktur bezüglich des *C*₂-Möbius-Isomers in kcal mol⁻¹. [b] Das Möbius-Isomer ist kein stationärer Punkt. [c] def2-TZVPP-Basisatz.^[25] [d] Complete-Basis-Set-Extrapolation unter Verwendung des Helgaker-Schemas^[13] und SCS-MP2/cc-pVQZ- und SCS-MP2/cc-pV5Z-Rechnungen inklusive einer CCSD(T)/cc-pVTZ-Korrektur. [e] All-Elektronen-Rechnungen. [f] Complete-Basis-Set-Extrapolation anhand des Helgaker-Schemas^[13] unter Verwendung von CCSD(T)/cc-pVTZ- und CCSD(T)/cc-pVQZ-Rechnungen. [g] COSMO^[16]-Rechnungen unter Verwendung des Lösungsmittels Acetonitril auf dem B3LYP/def2-TZVPP-Niveau. [h] Schwingungsbeitrag zur Enthalpie auf dem SCS-MP2/def2-TZVPP-Niveau.

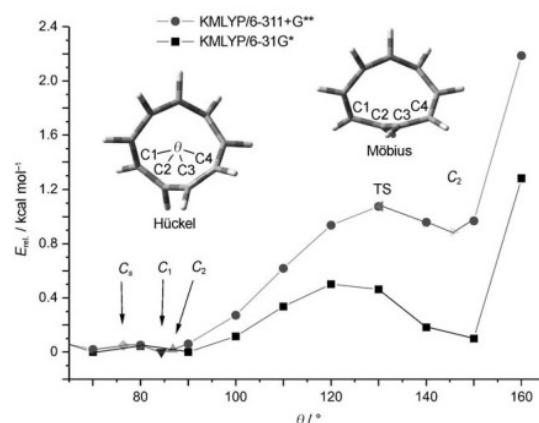


Abbildung 1. Berechnetes (KMLYP-)Energieprofil der topologischen Isomerisierung des Hückel- und Möbius-[9]Annulenkations (relative Energie als Funktion des Torsionswinkels θ). TS: Übergangszustand.

antiaromatische oder nichtaromatische Hückel-Strukturen mit *C*_s-, *C*₁- und *C*₂-Symmetrie (NICS = 0.34, 0.27, -0.13 (KMLYP)) lokalisiert werden. Das *C*_s-Hückel-Isomer, das auf B3LYP-Niveau als Übergangszustand der Racemisierung der *C*₂-Möbius-Spezies ermittelt worden war,^[9] ist auf KMLYP-Niveau stabiler als das Möbius-Isomer (Tabelle 1). Der Energieunterschied zwischen den *C*_s-, *C*₁- und *C*₂-Hückel-Strukturen ist für alle Basissätze kleiner als 1.0 kcal mol⁻¹. Die *C*_s-Struktur ist auf KMLYP/aug-cc-pVTZ-Niveau am

Zuschriften

stabilsten. Rechnungen unter Anwendung des BH&HLYP-Funktional stimmen mit den KMLYP-Ergebnissen überein. Die C_s -, C_1 - und C_2 -symmetrischen, stationären Punkte mit Hückel-Topologie konnten auf BH&HLYP-Niveau ebenfalls gefunden werden (Details siehe Hintergrundinformationen).

Wir wiederholten auch die Rechnungen auf B3LYP-Niveau (Details siehe Hintergrundinformationen). In Übereinstimmung mit früheren Rechnungen^[9] entspricht hier das Möbius-Isomer dem globalen Minimum und die C_s -Struktur einem Übergangszustand. Das C_1 - und das C_2 -Hückel-Isomer sind keine stationären Punkte auf der Potentialenergiehyperfläche. Obwohl B3LYP bekanntlich die Delokalisierung in Annulenen überschätzt (siehe oben), verringert sich die Energiedifferenz zwischen dem C_s -Hückel- und dem C_2 -Möbius-Isomer von 2.18 auf 0.92 kcal mol⁻¹ bei Erhöhung des Basissatzes von 6-31G auf 6-311++G** sowie von 1.46 auf 0.74 kcal mol⁻¹ (cc-pVDZ auf aug-cc-pVTZ).

Wir wendeten auch die SCS-MP2-Methode^[14] in Kombination mit dem def2-TZVPP-Basissatz für die Energieminimierung an und führten Single-Point-Rechnungen auf dem CCSD(T)-Niveau der Coupled-Cluster-Theorie durch. Das Basissatzlimit (CBS) wurde unter Verwendung des Helgaker-Extrapolationschemas auf dem SCS-MP2-Niveau abgeschätzt.^[15] Auf diesem Niveau betrug die Energiedifferenz zwischen dem Hückel- und dem Möbius-Isomer 0.83 kcal mol⁻¹ zugunsten der Möbius-Struktur. Die Einbeziehung von Lösungsmittelleffekten mithilfe der COSMO-Methode^[16] und Acetonitril als Lösungsmittel sowie die Berücksichtigung des Schwingungsbeitrags zur Enthalpie reduzieren die Enthalpiedifferenz auf 0.13 kcal mol⁻¹ (Tabelle 1). Auf diesem Niveau sind beide Isomere demnach beinahe energetisch gleich. Eine Optimierung der Hückel- und Möbius-Strukturen auf CCSD(T)-Niveau (das oft als Goldstandard der Quantenchemie bezeichnet wird) sowie der Einsatz der obigen Korrekturen reduzierten die Energiedifferenz weiter auf 0.04 kcal mol⁻¹ (Tabelle 1).

Die Ergebnisse unserer Rechnungen lassen darauf schließen, dass die Hückel- und die Möbius-Struktur innerhalb einer abgeschätzten Genauigkeit der Rechnung von ± 0.1 kcal mol⁻¹ isoenergetisch sind. Um die Rechnungen mit experimentellen Untersuchungen zu vergleichen und um endgültig die Frage zu klären, ob das [9]Annulenkation **3** eine Möbius- oder eine Hückel-Struktur aufweist, führten wir LFP-Experimente durch. Der Aufbau der LFP wurde im Detail an anderer Stelle beschrieben.^[17]

Im Verlauf einer Nanosekunden-LFP ($\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm) einer 0.1 mM Lösung der nichtdeutierten Vorstufe **1H** in Acetonitril (gespült mit Argon) wurden zwei flüchtige Spezies beobachtet. Transient **A** ($\lambda_{\text{max}} = 346$ und ca. 590 nm, $\tau = 1.5$ μ s) ließ sich nicht mit Sauerstoff abfangen, reagierte aber mit Methanol (siehe Hintergrundinformationen). Andererseits hatte die Sättigung der Lösung mit NaN₃ oder die Zugabe von 20 mM Tetra-*n*-butylammoniumbromid keine Auswirkung auf die Lebenszeit des Transienten. Da die Intensität des Transienten **A** linear mit der Laserenergie korreliert (siehe Hintergrundinformationen) muss es sich in einem Ein-Photonen-Prozess bilden. Abbildung 2 zeigt den Vergleich des experimentellen Transientenspektrums **A** mit einem TD-DFT-berechneten UV/Vis-Spektrum des [9]An-

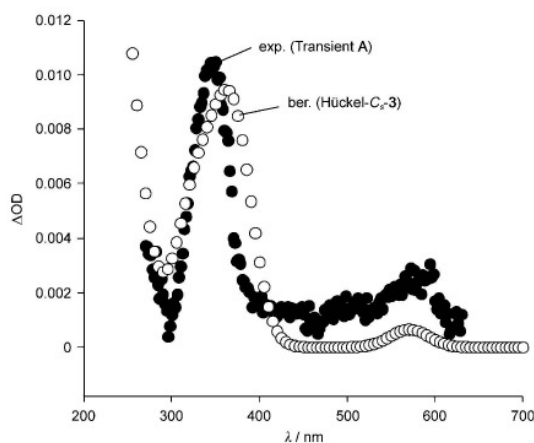


Abbildung 2. ●: Transient **A**, experimentelles Transientendifferenzspektrum, beobachtet nach der LFP von **1H** in Acetonitril unter Argon (530 ns nach LFP von **1H** minus 7.5 μ s nach LFP). ○: Berechnetes UV/Vis-Spektrum (TD-B3LYP/6-31G**//BH&HLYP/aug-cc-pVTZ) des C_2 -symmetrischen Hückelisomers **3** (Rechnungen auf weiteren Niveaus siehe Hintergrundinformationen).

nulenkations **3** in C_s -Hückel-Geometrie. Nach unseren Rechnungen ist die Absorption im langwelligeren Bereich, bei ca. 570 nm, charakteristisch für das Hückel-Isomer **3**. Kein anderes Isomer der [9]Annulenkationen, inklusive der Möbius-Struktur, weist einen elektronischen Übergang über 370 nm auf, auch nicht das Produkt **4** oder **5** oder die bicyclische Vorstufe **1**. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem berechneten UV/Vis-Spektrum (Abbildung 2) und die beobachtete chemische Reaktivität stützen weiter die Aussage, dass der Transient **A** identisch mit der Hückel-Struktur des [9]Annulenkations **3** ist. Die Lebenszeit des Transienten **A** ($\tau = 1.5$ μ s) stimmt auch qualitativ mit der berechneten Aktivierungsbarriere ($\Delta H^\ddagger = 4.1$ kcal mol⁻¹ auf dem Niveau CCSD(T)/cc-pVTZ//SCS-MP2/def2TZVPP) für den elektrocyclischen Ringschluss des Hückel-Isomers C_2 -**3** zur Bildung des bicyclischen Produkts **4** überein.

Der zweite Transient **B** hat eine Lebenszeit von $\tau = 60$ μ s, mit $\lambda_{\text{max}} = 268$ nm und ca. 330 nm. Er wurde nicht mit Sauerstoff abgefangen. Auch durch Zusatz von 1 % v/v MeOH oder Hinzufügen von Tetra-*n*-butylammoniumbromid bis zu einer Konzentration von 20 mM wurde seine Lebenszeit nicht reduziert. Das UV/Vis-Spektrum des Transienten **B** ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem berechneten UV/Vis-Spektrum des all-*cis*-9-Chlorcyclononatetraens **2H**,^[18] das bekannt dafür ist, dass es sich in einer photochemischen Reaktion aus **1** bildet.^[7a] Chlorcyclononatetraen **2** solvolysiert sehr schnell in flüssigem SO₂,^[7b] was mit der beobachteten kurzen Lebenszeit in unserem LFP-Experiment übereinstimmt.

Coupled-Cluster-Rechnungen auf höchstem Niveau, inklusive Korrekturen für das Lösungsmittel sowie der Schwingungsbeiträge zur Enthalpie, sagen also vorher, dass das Hückel- und das Möbius-Isomer des [9]Annulenkations energetisch sehr nahe beieinander liegen. Die im LFP-Ex-

periment gemessenen UV/Vis-Spektren sprechen klar dafür, dass das stabilste Isomer des [9]Annulenkations eine „normale“ Hückel-Struktur aufweist. Wir können allerdings nicht ausschließen, dass die aromatische 4*n*-Elektronen-Möbius-Struktur unter den experimentellen Bedingungen im Gleichgewicht mit der Hückel-Struktur steht, wenn auch nur in geringen Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze. Zwar wurde in den letzten Jahren eine Reihe von expandierten Möbius-Porphyrinen gefunden, allerdings steht der experimentelle Nachweis für ein stabiles, unsubstituiertes Möbius-Annulen immer noch aus.

Experimentelles

Theoretische Methoden: Ein großer Satz von 524 Konfigurationen und Konformationen von (CH)₉⁺ wurde unter Verwendung eines Monte-Carlo-Algorithmus erstellt und automatisch auf Redundanz überprüft.^[13] Die Energien der verbleibenden 220 Strukturen wurden semiempirisch mit der Methode PM3 berechnet.^[19] Alle Strukturen, die energetisch höher als 65 kcal mol⁻¹ über der stabilsten Struktur lagen, wurden verworfen, und es verblieben 196 Kandidaten, deren Geometrien anschließend auf verschiedenen DFT-Niveaus energie-minimiert wurden. Vier Strukturen, die weniger als 25 kcal mol⁻¹ oberhalb der günstigsten Struktur lagen, konnten lokalisiert werden. Alle DFT-, TD-DFT- und Ab-initio-Rechnungen erfolgten mit Gaussian 03,^[20] Turbomole 6.0^[21] und Molpro 2006.^[22] Energieminimierungen und Single-Point-Rechnungen mit Frozen Core und All-Elektronen-Rechnungen auf den Niveaus CCSD(T)/cc-pVTZ und cc-pVQZ wurden mit der parallelen Version des CFour-Programmpakets vorgenommen.^[23]

Experimentelle Details: Das *anti*-9-Chlorbicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien und das *anti*-9-chlor-9'-deutrobicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**1**) wurden nach einer Literaturvorschrift aus Cyclooctatetraen hergestellt.^[24] Die Mischung des *syn*- und *anti*-Isomers wurden zuerst destillativ und anschließend durch Chromatographie (Kieselgel, Pentan) getrennt. Das LFP-Experiment wurde wie zuvor beschrieben durchgeführt.^[17] Acetonitril wurde in spektroskopischer Reinheit für alle Experimente eingesetzt.

Eingegangen am 13. Februar 2009,
veränderte Fassung am 18. August 2009
Online veröffentlicht am 24. November 2009

Stichwörter: Annulene · Aromatizität ·
Dichtefunktionalrechnungen · Laserflashphotolyse ·
Möbius-Arene

- [1] a) H. S. Rzepa, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3697–3715; b) R. Herges, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4820–4842.
- [2] E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 1923–1928.
- [3] S. M. Rappaport, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7613–7619.
- [4] a) D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, R. Herges, *Nature* **2003**, *426*, 819–821; b) D. Ajami, K. Hess, F. Köhler, C. Näther, O. Oeckler, A. Simon, C. Yamamoto, Y. Okamoto, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5434–5445; c) C. Castro, Z. Chen, C. S. Wannere, H. Jiao, W. L. Karney, M. Mauksch, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2425–2432; d) C. Castro, C. M. Isborn, W. L. Karney, M. Mauksch, P. von R. Schleyer, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3431–3434.
- [5] a) M. Stępień, L. Latos-Grażyński, N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Szterenber, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8015–8019; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7869–7873; b) Y. Tanaka, S. Saito, S. Mori, N. Aratani, H. Shinokubo, N. Shibata, Y. Higuchi, Z. S. Yoon, K. S. Kim, S. B. Bum, J. K. Park, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 693–696; c) J. K. Park, Z. S. Yoon, M.-C. Yoon, K. S. Kim, S. Mori, J.-Y. Shin, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1824–1825; d) E. Pacholska-Dudziak, J. Skonieczny, M. Pawlicki, L. Szterenber, Z. Ciunik, L. Latos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6182–6195; e) J. Sankar, S. Mori, S. Saito, H. Rath, M. Suzuki, Y. Inokuma, H. Shinokubo, K. S. Kim, Z. S. Yoon, J.-Y. Shin, J. Lim, Y. Matsuzaki, O. Matsushita, A. Muranaka, N. Kobayashi, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13568–13579; f) S. Saito, J.-Y. Shin, J. M. Lim, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9803–9806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9657–9660.
- [6] J. K. Barborak, T.-M. Su, P. von R. Schleyer, G. Boche, G. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 279–281.
- [7] a) A. G. Anastassiou, E. Yakali, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3803–3805; b) A. G. Anastassiou, E. Yakali, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 531–532.
- [8] E. Yakali, Dissertation, Syracuse University (USA), **1973**.
- [9] M. Mauksch, V. Gogonea, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2515–2517; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2395–2397.
- [10] M. Lundberg, P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 224103; T. Bally, G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7923–7925; P. Mori-Sanchez, A. J. Cohen, W. Yang, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 201102.
- [11] a) R. A. King, T. D. Crawford, J. F. Stanton, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10788–10793; b) C. S. Wannere, K. W. Sattelmeyer, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4296–4302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4200–4206.
- [12] S. N. Pieniazek, F. R. Clemente, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7860–7863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7746–7749; P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4295–4297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4217–4219.
- [13] F. Köhler, Dissertation, Universität Kiel, **2008**.
- [14] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095–9102.
- [15] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9639–9646.
- [16] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [17] G. Bucher, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2463–2475.
- [18] Ein Vergleich des experimentellen Transientspektrums von **B** mit dem TD-DFT-berechneten UV/Vis-Spektrum des [9]Annulenkations **2** ist in den Hintergrundinformationen enthalten.
- [19] a) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209–220; b) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 221–264.
- [20] Gaussian03, Revision B.04. M. J. Frisch et al., Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2004**, siehe Hintergrundinformationen.
- [21] TURBOMOLE, version 6.0: R. Ahlrichs et al., Universität Karlsruhe **2009**. Siehe <http://www.turbomole.com>.
- [22] MOLPRO, version 2006.1, a package of ab initio programs, H.-J. Werner et al. Siehe <http://www.molpro.net>.
- [23] M. E. Harding, T. Metzroth, J. Gauss, A. A. Auer, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 64–74.
- [24] T. J. Katz, P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2852–2853.
- [25] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.



Supporting Information

© Wiley-VCH 2009

69451 Weinheim, Germany

Is the [9]Annulene Cation a Möbius Annulene?*

Götz Bucher, Stefan Grimme,* Robert Huenerbein, Alexander A. Auer,* Eva Mucke,
Felix Köhler, Jan Siegwarth, and Rainer Herges**

anie_200900886_sm_miscellaneous_information.pdf

Contents	Page
Table 1. Absolute Energies (E) (au) and zero-point energies (ZPE) (au) of the C_5 Hückel and C_2 Möbius isomers at KMLYP, BH&HLYP, B3LYP using cc-pVTZ basis sets. SCS-MP2 were carried out at the def2-TZVPP basis set. The CCSD(T) energies were calculated at the structures, which were optimized at the SCS-MP2 level using the def2-TZVPP basis set. Vibrational analyses were calculated at the same level. The imaginary frequencies (ν) in cm^{-1} of the C_5 Hückel is given.	2
Table 2. Calculated energies of the Moebius and Hueckel structure calculated using the geometries optimized at the all-electron CCSD(T)/cc-pVTZ level of theory.	2
Table 3. Cartesian coordinates (in ?) of the Hückel and Möbius isomers of the [9]annulene cation at the KMLYP/cc-pVTZ level of theory.	3
Table 4. Cartesian coordinates (in ?) of the Hückel isomer of the [9]annulene cation at the BH&HLYP/cc-pVTZ level of theory.	4
Table 5. Cartesian coordinates (in ?) of the Hückel and Möbius isomers of the [9]annulene cation at the B3LYP/cc-pVTZ level of theory.	4
Table 6. Cartesian coordinates (in ?) of the Hückel, Möbius, TS and bicyclic isomers of the [9]annulene cation at the SCS-MP2/def2-TZVPP level of theory	5
Table 7. Cartesian coordinates (in ?) of the Hückel and Möbius isomers of the [9]annulene cation at the CCSD(T)/cc-pVTZ level of theory.	7
Figure 1: The optimized structures of the Hückel (left) and the Möbius (right) isomers of the [9]annulene cation. The cc-pVTZ basis set was used for CCSD(T) (bold), MP2, B3LYP (<i>italics</i>), BH&HLYP and KMLYP. The def2-TZVPP basis set was used for SCS-MP2.	8
Table 8. Time dependent calculation (TD-B3LYP/6-31G*of the [9]annulene cation 3 using different optimized geometries at several levels of theory.	8
Figure 2: Calculated and experimental UV spectrum of transient B	9
Figure 3: Calculated UV spectrum of precursor and Möbius [9]annulene cation and experimental spectrum of slow transient	9
Figure 4: Plot of k_q (measured at $\lambda = 346 \text{ nm}$) vs. [MeOH]	10
Figure 5: Plot of ΔOD (346 nm) vs. laser power	11
Complete citation for reference 17	11

Table 1. Absolute Energies (E) (au) and zero-point energies (ZPE) (au) of the C_8 Hückel and C_2 Möbius isomers at KMLYP, BH&HLYP, B3LYP using cc-pVTZ basis sets. SCS-MP2 were carried out at the def2-TZVPP basis set. The CCSD(T) energies were calculated at the structures, which were optimized at the SCS-MP2 level using the def2-TZVPP basis set. Vibrational analyses were calculated at the same level. The imaginary frequencies (ν) in cm^{-1} of the C_8 Hückel is given.

method	basis set	Hückel, C_8 sym					Möbius, C_2 sym		
		E	ZPE	N_{imag}	ν ?		E	ZPE	N_{imag}
		[au]	[au]		$[\text{cm}^{-1}]$		[au]	[au]	
KMLYP	cc-pVTZ	-347.249899	0.155485	1	17i		-347.247865	0.155693	0
		-347.405384					-347.403559		0
BH&HLYP	cc-pVTZ	-347.750411	0.154560	1	17i		-	-	-
		-347.904971							0
B3LYP	cc-pVTZ	-347.983974	0.149146	1	92i		-347.985187	0.149586	0
		-348.133120					-348.134773		0
SCS-MP2	Def2-TZVPP	-347.057554	0.1502193	0	0		-347.057554	0.155723057	0
		-347.207773					-347.213277		
CCSD(T)/ cc-pVTZ //SCS-MP2	Def2-TZVPP	-347.3434066					-347.3453615		

Table 2: calculated energies of the Moebius and Hueckel structure calculated using the geometries optimized at the all-electron CCSD(T)/cc-pVTZ level of theory.

	Hueckel			
	cc-pwCVTZ	cc-pwCVQZ	cc-pwCV5Z	CBS ^{a)}
E(HF-SCF)	-345.827470	-345.846477	-345.850464	-345.851522
	cc-pVTZ	cc-pVQZ	-	-
? E(ae-CCSD)	-1.583175	-1.770075	-	-1.906461
? E(fc-CCSD(T))	-0.078845	-0.084678	-	-0.088935
? E(core corr. CCSD(T))	-0.001771	-	-	-
E_{total} [a.u.]	-347.491261	-347.703001	-	-347.848689
	Moebius			
	cc-pwCVTZ	cc-pwCVQZ	cc-pwCV5Z	CBS ^{a)}
E(HF-SCF)	-345.809246	-345.828126	-345.832064	-345.833102
	cc-pVTZ	cc-pVQZ	-	-
? E(ae-CCSD)	-1.598260	-1.784482	-	-1.920374
? E(fc-CCSD(T))	-0.084188		-	
? E(core corr. CCSD(T))	-0.001780	-	-	-
E_{total} [a.u.]	-347.493474			

a) The complete basis set (CBS) estimates for the HF-SCF energies were obtained using a three parameter fit, for the CC energies a two parameter fit was used [10].

Table 3. Cartesian coordinates (in Å) of the Hückel and Möbius isomers of the [9]annulene cation at the KMLYP/cc-pVTZ level of theory.

Hückel C_s sym

C	-0.25019700	1.80993500	0.00000000
C	0.18966100	1.35703400	1.21756800
C	0.73492900	0.13088900	1.65049300
C	0.18966100	-1.06491300	1.43396800
C	-1.00251100	-1.35238000	0.65379300
C	-1.00251100	-1.35238000	-0.65379300
C	0.18966100	-1.06491300	-1.43396800
C	0.73492900	0.13088900	-1.65049300
C	0.18966100	1.35703400	-1.21756800
H	-0.68290700	2.79335700	0.00000000
H	0.18923400	2.11841300	1.98499300
H	1.50947500	0.20372000	2.39480400
H	0.59357600	-1.89466900	1.99365900
H	-1.87068200	-1.67772700	1.20283900
H	-1.87068200	-1.67772700	-1.20283900
H	0.59357600	-1.89466900	-1.99365900
H	1.50947500	0.20372000	-2.39480400
H	0.18923400	2.11841300	-1.98499300

Möbius C_2 sym

C	0.00000000	2.03887300	0.11555900
C	-0.46051200	1.21797100	1.15132800
C	0.00000000	0.00000000	1.62625700
C	0.46051200	-1.21797100	1.15132800
C	0.00000000	-2.03887300	0.11555900
C	-0.78602700	-1.60774300	-0.91684400
C	-0.63424900	-0.29549500	-1.26067200
C	0.63424900	0.29549500	-1.26067200
C	0.78602700	1.60774300	-0.91684400
H	-0.10136300	3.09504000	0.30082000
H	-1.01064700	1.76263500	1.90076900
H	0.00000000	0.00000000	2.70717500
H	1.01064700	-1.76263500	1.90076900
H	0.10136300	-3.09504000	0.30082000
H	-1.55203300	-2.23961100	-1.32982300
H	-1.45988100	0.28278800	-1.64035000
H	1.45988100	-0.28278800	-1.64035000
H	1.55203300	2.23961100	-1.32982300

Table 4. Cartesian coordinates (in Å) of the Hückel isomer of the [9]annulene cation at the BH&HLYP/cc-pVTZ level of theory.

Hückel C_s sym

Ergebnisse und Diskussion

C	-0.22817200	1.83828400	0.00000000
C	0.18877100	1.37660700	1.23183700
C	0.71677500	0.13962600	1.68683700
C	0.18877100	-1.07018300	1.46122500
C	-0.99305100	-1.38971100	0.65698900
C	-0.99305100	-1.38971100	-0.65698900
C	0.18877100	-1.07018300	-1.46122500
C	0.71677500	0.13962600	-1.68683700
C	0.18877100	1.37660700	-1.23183700
H	-0.64221200	2.82951100	0.00000000
H	0.18596700	2.14058900	1.99554300
H	1.47356500	0.21945600	2.44822200
H	0.59363200	-1.89028700	2.03322100
H	-1.85514000	-1.73739700	1.20143100
H	-1.85514000	-1.73739700	-1.20143100
H	0.59363200	-1.89028700	-2.03322100
H	1.47356500	0.21945600	-2.44822200
H	0.18596700	2.14058900	-1.99554300

Table 5. Cartesian coordinates (in Å) of the Hückel and Möbius isomers of the [9]annulene cation at the B3LYP/cc-pVTZ level of theory.

Hückel C_s sym

C	-0.22104500	1.85197800	0.00000000
C	0.19052200	1.38845100	1.24479000
C	0.71059400	0.14624700	1.70561500
C	0.19052200	-1.07987000	1.46818300
C	-0.99541900	-1.40560300	0.66228400
C	-0.99541900	-1.40560300	-0.66228400
C	0.19052200	-1.07987000	-1.46818300
C	0.71059400	0.14624700	-1.70561500
C	0.19052200	1.38845100	-1.24479000
H	-0.63365100	2.85268300	0.00000000
H	0.19805900	2.16365800	2.00845900
H	1.46402700	0.22396200	2.48223500
H	0.60185000	-1.90353900	2.04593100
H	-1.86129300	-1.76170600	1.21168000
H	-1.86129300	-1.76170600	-1.21168000
H	0.60185000	-1.90353900	-2.04593100
H	1.46402700	0.22396200	-2.48223500
H	0.19805900	2.16365800	-2.00845900

Möbius C_2 sym

C	0.00000000	1.80902800	-0.93935400
C	-0.87695100	1.86589200	0.13841700
C	-0.92805800	0.94236200	1.20540900
C	0.00000000	0.00000000	1.68100900
C	0.92805800	-0.94236200	1.20540900
C	0.87695100	-1.86589200	0.13841700
C	0.00000000	-1.80902800	-0.93935400
C	-0.43088000	-0.56499400	-1.34135800

C	0.43088000	0.56499400	-1.34135800
H	0.41884400	2.72413800	-1.34150800
H	-1.41430900	2.79013500	0.32205100
H	-1.64078800	1.22988500	1.97082400
H	0.00000000	0.00000000	2.76940500
H	1.64078800	-1.22988500	1.97082400
H	1.41430900	-2.79013500	0.32205100
H	-0.41884400	-2.72413800	-1.34150800
H	-1.42462100	-0.43529000	-1.75777600
H	1.42462100	0.43529000	-1.75777600

Table 6. Cartesian coordinates (in Å) of the Hückel, Möbius, TS and bicyclic isomers of the [9]annulene cation at the SCS-MP2/def2-TZVPP level of theory

Hückel C_s sym

C	-0.70727381,	-1.67400415,	0.00000000,
C	-0.13897069,	-1.35528162,	-1.23296310,
C	0.71176512,	-0.28806560,	-1.64435687,
C	0.44823218,	1.02789669,	-1.42062143,
C	-0.70270872,	1.55991757,	-0.66703273,
C	-0.70270872,	1.55991757,	0.66703273,
C	0.44823218,	1.02789669,	1.42062143,
C	0.71176512,	-0.28806560,	1.64435687,
C	-0.13897069,	-1.35528162,	1.23296310,
H	-1.38465710,	-2.51761331,	0.00000000,
H	-0.30510317,	-2.11078415,	-1.99807351,
H	1.47278277,	-0.53649300,	-2.37462894,
H	1.04965533,	1.75094510,	-1.96400254,
H	-1.48968737,	2.04767374,	-1.23069519,
H	-1.48968737,	2.04767374,	1.23069519,
H	1.04965533,	1.75094510,	1.96400254,
H	1.47278277,	-0.53649300,	2.37462894,
H	-0.30510317,	-2.11078415,	1.99807351,

Möbius C_2 sym

C	0.00166733,	2.07609252,	0.05313489,
C	-0.46658269,	1.24057483,	1.10567305,
C	0.00000000,	0.00000000,	1.58906646,
C	0.46658269,	-1.24057483,	1.10567305,
C	-0.00166733,	-2.07609252,	0.05313489,
C	-0.80573223,	-1.62968498,	-0.98855428,
C	-0.64902110,	-0.28685825,	-1.31406403,
C	0.64902110,	0.28685825,	-1.31406403,
C	0.80573223,	1.62968498,	-0.98855428,
H	-0.10269262,	3.13961530,	0.23760762,
H	-1.02119673,	1.78794498,	1.86150244,
H	0.00000000,	0.00000000,	2.67756533,
H	1.02119673,	-1.78794498,	1.86150244,
H	0.10269262,	-3.13961530,	0.23760762,
H	-1.57375905,	-2.26215171,	-1.41544092,
H	-1.47696122,	0.31453078,	-1.67317466,

Ergebnisse und Diskussion

H	1.47696122,	-0.31453078,	-1.67317466,
H	1.57375905,	2.26215171,	-1.41544092,

TS C_1 sym

C	-1.95316988	-0.48447749	-0.30901280
C	-1.95119341	0.49616113	0.68553047
C	-0.75348192	1.18424187	0.67185319
C	-0.00462935	1.13810718	-0.55232114
C	1.41974332	1.23857554	-0.51718294
C	2.07551193	0.30817906	0.22542094
C	1.45497748	-0.92909145	0.66737778
C	0.35127663	-1.50998189	0.12618276
C	-0.71239516	-1.00377748	-0.76072662
H	-2.86463102	-0.87419205	-0.74970706
H	-0.78014723	-1.56312596	-1.69431777
H	0.23973822	-2.57968223	0.28852784
H	2.05877753	-1.56614483	1.30055528
H	3.15218190	0.36212956	0.32902268
H	1.94901791	1.95514795	-1.13136667
H	-0.54268809	1.39091077	-1.46048241
H	-0.37468392	1.76209933	1.50627185
H	-2.76420496	0.67492099	1.37437464

Bicyclic C_s sym

C	-1.55686145	0.90532333	0.00000000
C	-1.20159754	0.18978169	-1.14127460
C	-0.39301406	-1.01630483	-0.76996432
C	-0.39301406	-1.01630483	0.76996432
C	-1.20159754	0.18978169	1.14127460
C	0.72236039	-0.25624835	1.41353148
C	1.64010439	0.49539708	0.70016700
C	1.64010439	0.49539708	-0.70016700
C	0.72236039	-0.25624835	-1.41353148
H	-1.49958639	0.43139630	-2.15128816
H	-0.63843092	-1.95455634	-1.25404578
H	0.80365469	-0.31918417	-2.49074293
H	2.39191492	1.05591180	-1.23900463
H	2.39191492	1.05591180	1.23900463
H	0.80365469	-0.31918417	2.49074293
H	-0.63843092	-1.95455634	1.25404578
H	-1.49958639	0.43139630	2.15128816
H	-2.09394950	1.84229030	0.00000000

Table 7. Cartesian coordinates (in Å) of the Hückel and Möbius isomers of the [9]annulene cation at the CCSD(T)/cc-pVTZ level of theory.

Hückel C_s sym

C	-0.70031	1.69308	0.00000
C	-0.13695	1.37457	-1.23166
C	-0.13695	1.37457	1.23166
C	0.70851	0.30961	-1.65280
C	0.70851	0.30961	1.65280
C	0.45538	-1.00302	-1.42609
C	0.45538	-1.00302	1.42609
C	-0.68206	-1.54437	-0.66551
C	-0.68206	-1.54437	0.66551
H	-1.37703	2.53365	0.00000
H	-0.30950	2.12621	-1.99378
H	-0.30950	2.12621	1.99378
H	1.46640	0.56429	-2.37862
H	1.46640	0.56429	2.37862
H	1.05680	-1.72169	-1.96786
H	1.05680	-1.72169	1.96786
H	-1.46239	-2.03718	-1.22634
H	-1.46239	-2.03718	1.22634

Möbius C_2 sym

C	0.00000	0.00000	1.65139
C	-0.60904	1.17210	1.16916
C	0.60904	-1.17210	1.16916
C	-0.24120	2.05551	0.12137
C	0.24120	-2.05551	0.12137
C	0.60541	1.70955	-0.91940
C	-0.60541	-1.70955	-0.91940
C	0.60748	0.36309	-1.25000
C	-0.60748	-0.36309	-1.25000
C	0.00000	0.00000	2.73615
H	-1.23155	1.64457	1.91809
H	1.23155	-1.64457	1.91809
H	-0.47166	3.09530	0.30390
H	0.47166	-3.09530	0.30390
H	1.29078	2.42623	-1.34425
H	-1.29078	-2.42623	-1.34425
H	1.49919	-0.12886	-1.61266
H	-1.49919	0.12886	-1.61266

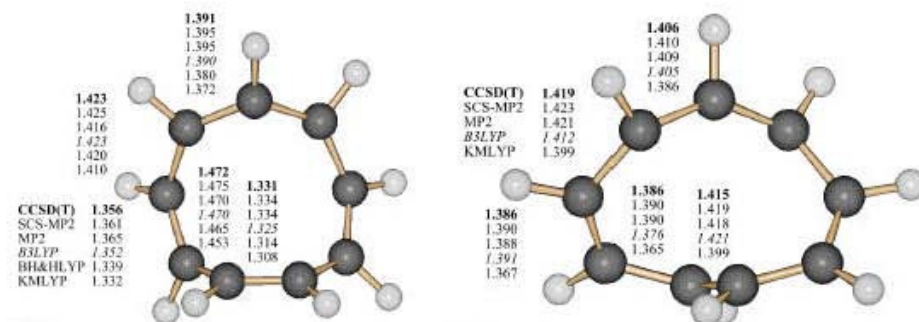


Figure 1: The optimized structures of the Hückel (left) and the Möbius (right) isomers of the [9]annulene cation. The cc-pVTZ basis set was used for CCSD(T) (**bold**), MP2, B3LYP (*italics*), BH&HLYP and KMLYP. The def2-TZVPP basis set was used for SCS-MP2.

Table 8. Time depending DFT calculation (TD-B3LYP/6-31G*) of the [9]annulene cation **3** using different optimized geometries at several levels of theory. The longest wavelength absorption is given.

B3LYP/6-31G*//	Hückel [nm]	PG	Möbius [nm]	PG
KMLYP/aug-cc-pVTZ	504.86	C_1	355.12	C_2
KMLYP/aug-cc-pVTZ	490.12	C_2	355.12	C_2
KMLYP/aug-cc-pVTZ	525.13	C_s	355.12	C_2
B3LYP/aug-cc-pVTZ	565.32	C_s	368.64	C_2
MP2/aug-cc-pVTZ	496.64	C_s	363.98	C_2
BHandHLYP/aug-cc-pVTZ	551.10	C_s	-	-
BHandHLYP/aug-cc-pVTZ	531.06	C_1	-	-
BHandHLYP/aug-cc-pVTZ	517.52	C_2	-	-

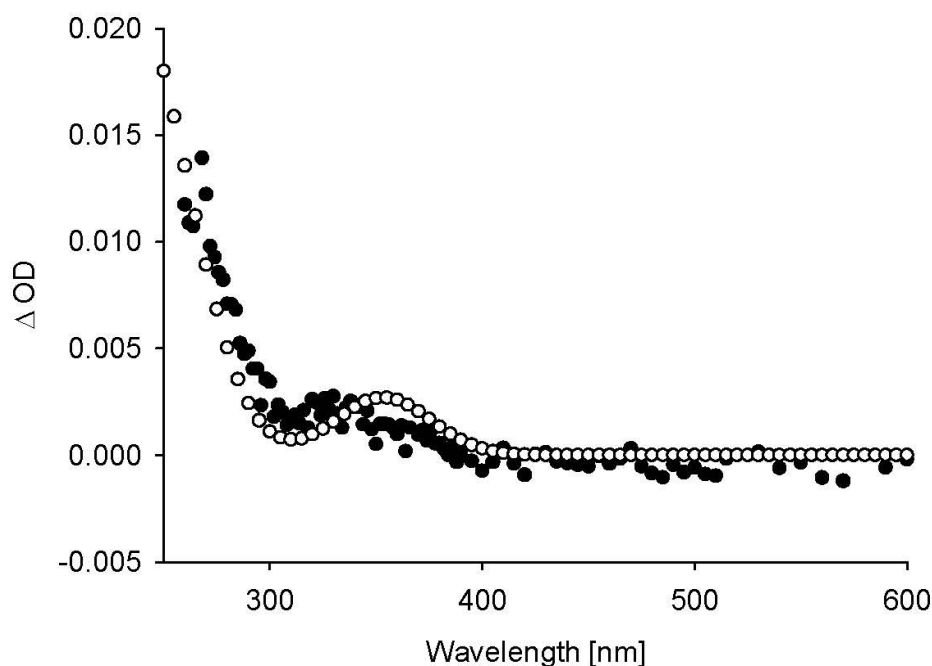


Figure 2: UV spectrum in LFP experiment and theoretical spectrum: Unfilled circles: Transient B, Experimental transient difference spectrum observed after LFP of **1H** in acetonitrile under Ar atmosphere (11 μ s after LFP minus 375 μ s after LFP). Black circles: Calculated UV/Vis spectrum (TD-B3LYP/6-31G**/B3LYP/6-31G*) of **2**.

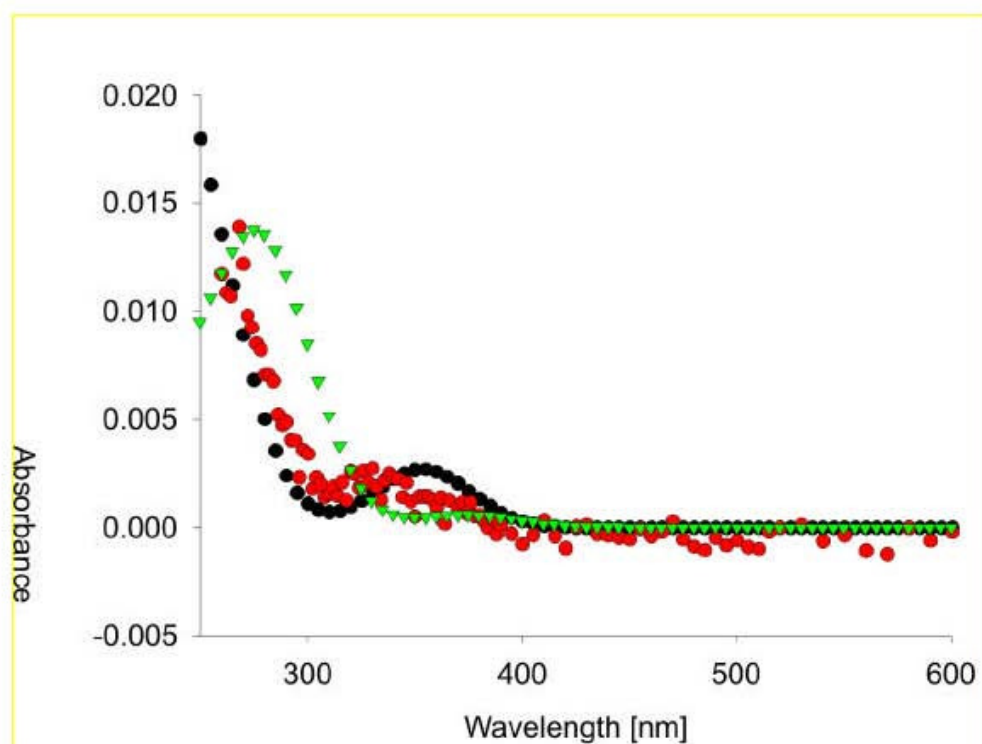


Figure 3. UV spectrum in LFP experiment and theoretical spectra: black circles: 9-chloro cyclononatetraene (calc.); green triangles: [9]annulene Möbius-cation (calc.); red circles: slow transient (experiment)

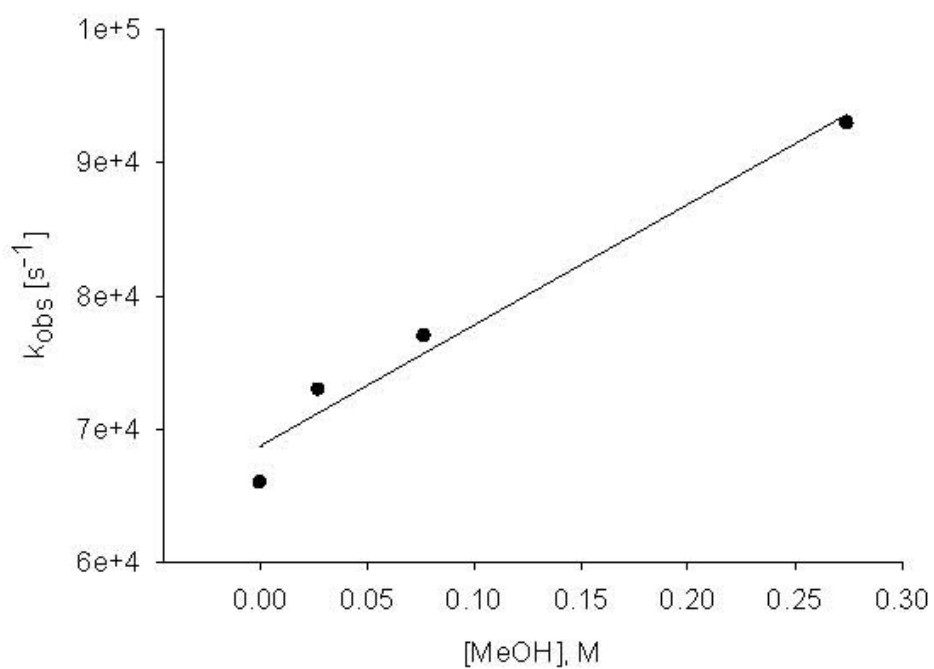


Figure 4: Plot of the rate constant of decay measured upon LFP of **1** in acetonitrile, purged with argon, versus the concentration of methanol. The straight line represents a linear fit. $k_{\text{MeOH}} = (9 \pm 2) \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

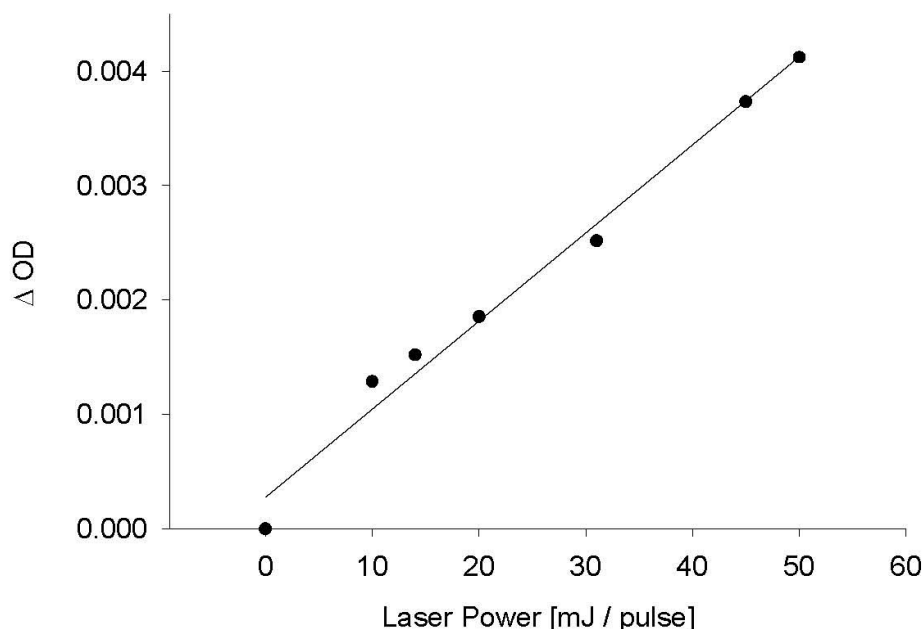


Figure 5: Plot of the transient intensity ΔOD , measured at $\lambda = 346 \text{ nm}$ after LFP ($\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$) of **1** in acetonitrile purged with argon, versus the laser power. The straight line represents a linear fit.

Complete citation for reference 17:

Gaussian 03, Revision B.04, M.J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, m. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh Pa, 2003.

Complete citation for the CFour program:

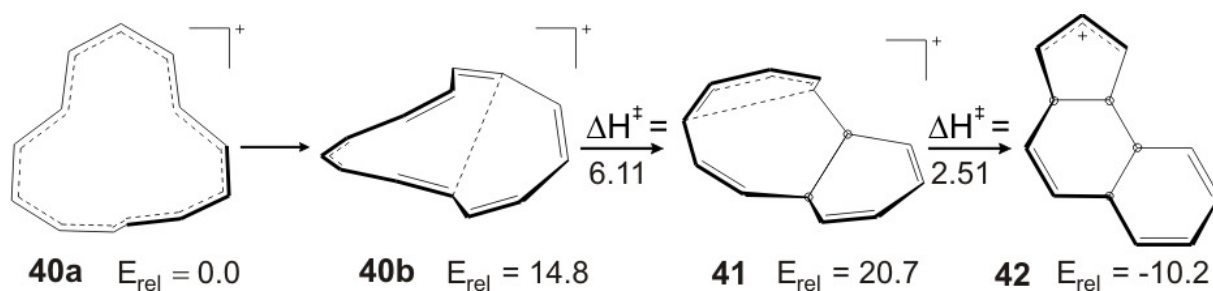
Coupled Cluster techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program package by J.F. Stanton, J. Gauss, M.E. Harding, P.G. Szalay with contributions from A.A. Auer, R.J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D.E. Bernholdt, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, D. Jonsson,

J. Jus'elius, K. Klein, W.J. Lauderdale, D. Matthews, T. Metzroth, D.P. O'Neill, D.R. Price, E. Prochnow, K. Ruud, F. Schi mann, S. Stopkiewicz, A. Tajti, M.E. Varner, J. V'azquez, F. Wang, J.D. Watts and the integral packages MOLECULE (J. Almløf and P.R. Taylor), PROPS (P.R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van Wüllen. For the current version, see <http://www.cfour.de>.

4.2 The [13]Annulene Cation is a stable Möbius Annulene Cation

Mucke E.-K., Köhler F., Herges R. *Org. Lett.*, **2010**, 12, 1708-1711.

Die PES der $[n]$ Annulenkationen mit $n = 13, 17$ und 21 wurden systematisch unter Einsatz von DFT, SCS-MP2 und Coupled-Cluster Methoden untersucht. Das globale Minimum des [13]Annulenkations wurde als möbiusaromatische Struktur **40a** mit C_2 -Symmetrie identifiziert, das ca. 10 kcal/mol energetisch stabiler ist als die stabilste anti- bzw. nichtaromatische Hückelspezies. Die kinetische Stabilität des [13]Annulenkations wurde durch Berechnung verschiedener electrocyclischer Reaktionswege ermittelt. Bei der kinetisch günstigsten, electrocyclischen Ringschlussreaktion nimmt das Möbiusannulenkation **40a** die Struktur **40b** ein und bildet anschließend ein bicyclisches Intermediat **41**, welches sich wiederum zum tricyclischen Produkt **42** umwandelt.



Die Aktivierungsbarriere aller betrachteten Ringschlussreaktionswege zeigen eine hohe kinetische Stabilität (mind. 23 kcal/mol), die eine experimentelle Isolierung bzw. Charakterisierung möglich machen könnte. Das [13]Annulenkation ist somit ein vielversprechender Kandidat für die Synthese eines nichtsubstituiereten Möbiussystems unter den neutralen und kationischen Annulenen. Die stabilsten Möbius- sowie die stabilsten Hückelisomere des [17]- und [21]Annulenkations wurden lokalisiert. Allerdings war die Identifizierung des globalen Minimums der PES der [17]- und [21]Annulenkationen nicht möglich, da die Stabilität der topologisch unterschiedlichen Strukturen sich in Abhängigkeit der jeweils angewendeten Methoden änderte. Deshalb konnte das globale Minimum beider Annulenkationen nicht eindeutig bestimmt werden.

The [13]Annulene Cation Is a Stable
Möbius Annulene Cation

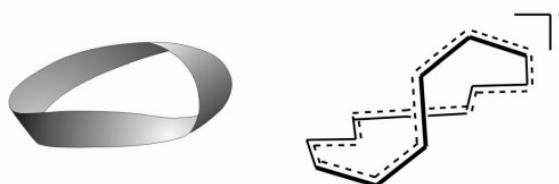
Eva-Katrin Mucke, Felix Köhler, and Rainer Herges*

Otto-Diels-Institute of Organic Chemistry, Christian-Albrechts-University Kiel,
24098 Kiel, Germany

rherges@oc.uni-kiel.de

Received January 29, 2010

ABSTRACT



The isomers of the $[n]$ annulene cation series ($n = 13, 17$, and 21) were systematically scrutinized by DFT, SCS-MP2, and coupled-cluster methods. Only in the case of the [13]annulene cation the global minimum is clearly a Möbius structure. According to our theoretical predictions, the [13]annulene cation should also be kinetically stable. Thus, the [13]annulene cation is the most promising candidate for the synthesis of a parent Möbius aromatic system among the neutral and cationic annulenes.

After Heilbronner's prediction in 1964 that a 180° twist in $[4n]$ annulenes should lead to stable Möbius π systems,¹ several theoretical groups presented hypothetical $[4n]$ electron Möbius annulenes that are almost as strongly aromatic as benzene.² It is now generally accepted that the Möbius twist reverses the Hückel rules. However, it took until 2003 when the first Möbius annulene was synthesized.³ Meanwhile Osuka et al. prepared a number of extended Möbius porphyrins that are strongly aromatic with $4n$ electrons delocalized in the cyclic π conjugation path. Möbius aromaticity even seems to be a driving force inducing the twist in larger systems where the twist in the ring can be accommodated without building up too much strain.⁴ However, in simple unsubstituted neutral annulenes the energy gained from Möbius aromaticity does not outmatch the strain induced by the twist. The most stable isomer in the series of [12]-, [16]-, and [20]annulenes each is a Hückel (antiaro-

matic) structure. Unfortunately, there is little chance to synthesize a (higher energy) Möbius isomer, even at very low temperatures. $[4n]$ Annulenes are extremely flexible structures that undergo very fast *cis*–*trans* isomerizations and bond shifts.⁵ A hypothetical Möbius structure, driven by the relief of ring strain, would rapidly untwist, losing Möbius aromaticity. In our search for a stable Möbius annulene we therefore systematically scrutinized the [13]-, [17]-, and [21]annulene cations.⁶ Whereas the smallest $[4n]$ annulene cation, the cyclopentadiene cation, is obviously too small to include a twist in the ring, a strongly aromatic

- (1) Heilbronner, E. *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1923–1928.
 (2) (a) Castro, C.; Isborn, C. M.; Karney, W. L.; Mauksch, M.; Schleyer, P. v. R. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3431–3434. (b) Rzepa, H. S. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3697–3715.
 (3) (a) Ajami, D.; Oeckler, O.; Simon, A.; Herges, R. *Nature* **2003**, *426*, 819–821. (b) Ajami, D.; Hess, K.; Köhler, F.; Näther, C.; Oeckler, O.; Simon, A.; Yamamoto, C.; Okamoto, Y.; Herges, R. *Chem.–Eur. J.* **2006**, *12*, 5434–5445. (c) Herges, R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4820–4842.

- (4) (a) Tanaka, Y.; Saito, S.; Mori, S.; Aratani, N.; Shinokubo, H.; Shibata, N.; Higuchi, Y.; Yoon, Z. S.; Kim, K. S.; Noh, S. B.; Park, J. K.; Kim, D.; Osuka, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 681–696. (b) Park, J. K.; Yoon, Z. S.; Yoon, M.-C.; Kim, K. S.; Mori, S.; Shin, J.-Y.; Osuka, A.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1824–1825. (c) Sankar, J.; Mori, S.; Saito, S.; Rath, H.; Suzuki, M.; Inokuma, Y.; Shinokubo, H.; Kim, K. S.; Yoon, Z. S.; Shin, J.-Y.; Lim, J.; Matsuzaki, Y.; Matsushita, O.; Muranaka, A.; Kobayashi, N.; Kim, D.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13568–13579. (d) Saito, S.; Shin, J.-Y.; Lim, J. M.; Kim, K. S.; Kim, D.; Osuka, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9657–9660.
 (5) (a) Pemperton, R. P.; Gutierrez, M. G.; Castro, C.; Karney, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16692–16700. (b) Moll, J. F.; Pemperton, Ryan, P.; Gutierrez, M. G.; Castro, C.; Karney, W.; William, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 274–275.
 (6) Mauksch, M. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1999. He calculated several [13]annulene cations; however, different isomers are presented here.

Möbius [9]annulene cation was considered to be an intermediate in the solvolysis of 9-chlorobicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene.⁷ However, more recent calculations revealed that the most stable Hückel and the most stable Möbius monocyclic (CH)₉⁺ isomer are almost isoenergetic.⁸ In LFP experiments only the Hückel isomer was identified. Moreover, the [9]annulene cation intermediate is extremely short-lived since it rapidly undergoes electrocyclic ring closure to form a [4.3]bicyclic cation. So far it escaped direct observation by NMR and even trapping reactions.

We now present evidence based on theoretical calculations that the next higher homologue in the series of [4n]annulene cations, the [13]annulene cation, probably is the only unsubstituted annulene that is thermodynamically and kinetically stable enough to be synthesized or at least to be identified by trapping reactions.

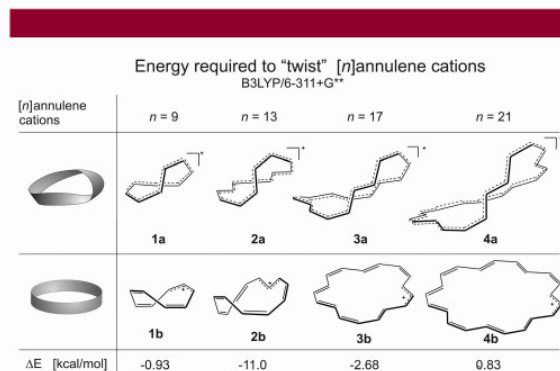


Figure 1. Relative energies of the most stable Hückel and Möbius isomer of [9]-, [13]-, [17]-, and [21]annulene cations at the B3LYP/6-311+G** level of theory. The structures are two-dimensional representations of the optimized geometries (B3LYP/6-311+G**) of the most stable isomer of both topologies in each series of annulenes. The hydrogen atoms are omitted for clarity. The positive charge is almost equally delocalized in the aromatic Möbius annulenes but more or less localized in an allyl- or pentadienyl unit in the antiaromatic Hückel systems.

A Monte Carlo algorithm was used to generate a large number of isomers of each [4n]annulene cation.⁹ After eliminating redundancy, PM3¹⁰ calculations were performed. Energy cut-offs were set to reduce computational cost. The most stable isomers¹¹ were optimized using the DFT methods KMLYP,¹² BH&HLYP,¹³ and B3LYP¹⁴ and a 6-311+G** basis set.¹⁵ The [13]annulene cation structures were also

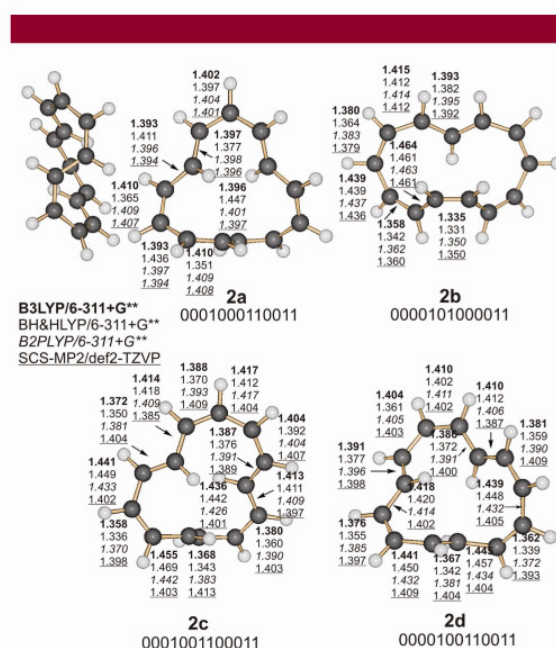


Figure 2. Geometries of the most stable Möbius structure **2a** (C₂), the most stable Hückel isomer **2b** (C₆), and the second and third most stable isomers of the [13]annulene cation **2c** (C₁) and **2d** (C₁). C–C bond lengths are given in angstroms for different levels of theory. The binary numbers indicate the *cis* (0), *trans* (1) configuration of each bond in each structure.

calculated using the cc-pVTZ¹⁶ basis set.¹⁷ It is known that DFT methods suffer from the self-interaction error that leads to the overestimation of the stability of delocalized systems.¹⁸ Therefore, we optimized the most stable Hückel and Möbius structure of the [13]annulene and [17]annulene cation at the B2PLYP/6-311+G**¹⁹ and SCS-MP2/def2-TZVP^{20,21} level of theory. The [21]annulene cations were optimized at B2PLYP/6-31G*. According to previous calculations on the [9]annulene cation⁷ B3LYP/6-311+G** was closest in

(11) (CH)₁₃⁺: 2423 isomers; energy cutoff, 140 kcal/mol. (CH)₁₇⁺: 1839 isomers; energy cutoff, 36 kcal/mol. (CH)₂₁⁺: 500 isomers; energy cutoff, 19 kcal/mol. Isomers that were higher in energy as the energy cutoff relative to the global minimum were discarded.

(12) (a) Kang, J. K.; Musgrave, C. B. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 11040–11051. (b) Senosiain, J. P.; Han, J. H.; Musgrave, C. B.; Golden, D. M. *Faraday Discuss.* **2001**, *119*, 173–189. (c) The KMLYP functional was specified by including the following keywords in the Gaussian 03 input files: BLYP iop(3/76=1000005570), iop(3/77=0000004430), iop(3/78=0448010000).

(13) (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377. (b) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206. (c) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5642. (d) Lee, C.; Yang, W.; Parr, E. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.

(14) (a) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222. (b) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261. (c) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654. (d) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269.

(15) (a) Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023. (b) Woon, D. E.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358–1371. (c) Kendall, R. A.; Dunning, T. H., Jr.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.

(16) Calculation were carried out using Gaussian 03, Revision B.04. Frisch M. J. et al., Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004; for full citation see the Supporting Information.

(7) (a) Barborak, J. K.; Su, T.-M.; Schleyer, P. v. R.; Boche, G.; Schneider, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 279–281. (b) Anastassiou, A. G.; Yakali, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3803–3805. (c) Anastassiou, A. G.; Yakali, E. *J. Chem. Soc. Chem., Commun.* **1972**, *9*, 531–532. (d) Yakali, E. Dissertation, Syracuse University, 1973. (e) Mauksch, M.; Gogonea, V.; Jiao, H.; Schleyer, P. v. R. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2515–1517; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2395–2397.

(8) (a) Bucher, G.; Grimme, S.; Huehnerbein, R.; Auer, A. A.; Mucke, E.; Köhler, F.; Siegrwarth, J.; Herges, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9971–9974.

(9) Köhler, F. Dissertation, Institut für Organische Chemie, Universität Kiel, 2008.

(10) (a) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 221–264. (b) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209–220.

Table 1. Relative Energy of the Most Stable Möbius (**2a**) and Hückel (**2b**) Conformation of the [13]Annulene Cation. The Relative Energies of the Second (**2c**) and Third (**2d**) Most Stable Isomer (Both Möbius) Are Also Included

level	topology ^a	basis set	2a	2b	2c	2d
			M	H	M	M
			C ₂	C _s	C ₁	C ₁
			<i>E_{rel}</i>	<i>E_{rel}</i>	<i>E_{rel}</i>	<i>E_{rel}</i>
B3LYP ^b	6-311+G**		0.00	11.0	5.20	7.61
BH&HLYP ^b	6-311+G**		0.00	7.68	2.68	5.40
KMYLP ^b	6-311+G**		0.00	8.03	3.49	5.89
B3PW91	6-311+G**		0.00	11.9	5.71	7.87
B2FLYP ^c	6-311+G**		0.00	12.8	6.69	9.06
B3LYP ^b	cc-pVTZ		0.00	11.1	5.13	7.54
BH&HLYP ^b	cc-pVTZ		0.00	7.74	2.61	5.30
KMLYP ^b	cc-pVTZ		0.00	8.73	3.62	5.99
SCS-MP2 ^c	def2-TZVP		0.00	14.0	8.63	11.4
CCSD(T)/SCS-MP2	cc-pVTZ/def2-TZVP		0.00	9.97		
HOMA ^d			0.73	0.49	0.55	0.59
NICS ^e			−8.95	−9.19	−5.35	−5.35
χ ^f			−111.4	−83.3	−91.9	−97.7
Δ ^g			−28.1	0.00	−8.6	−14.4

^a Topology of the isomers: M = Möbius, H = Hückel. ^b *E_{rel}* (kcal/mol): relative energy with respect to the energetically most stable structure after ZPE corrections at the same level of theory. ^c *E_{rel}*: relative energy with respect to the energetically most stable structure including ZPE corrections at the B3LYP/6-311+G** level of theory. ^d HOMA index (BH&HLYP/6-311+G**//BH&HLYP/6-311+G**). ^e NICS was computed at GIAO/BH&HLYP/6-311+G**//BH&HLYP/6-311+G**.²² ^f Magnetic susceptibility (cgs-ppm) calculated with CSGT as implemented in G03 at BH&HLYP/6-311+G**//BH&HLYP/6-311+G**.⁸ ^g Magnetic susceptibility exaltation (cgs-ppm) relative to **2b**.

energy to the “gold standard” CCSD(T)/CBS among several other DFT methods. Unfortunately, the [13]-, [17]-, and [21]annulenes are too large systems to be optimized by coupled cluster methods. Therefore, the corresponding B3LYP/6-311+G** energies are given in Figure 1.

[13]Annulene Cation. The global minimum **2a** is an aromatic penta-*trans* structure with Möbius topology (NICS = −8.95) (see Figures 1 and 2, and Table 1).

Interestingly, besides the C₂-symmetric Möbius isomer there are two different penta-*trans* Möbius species **2c** and **2d** that are 5.20 and 7.61 kcal/mol higher in energy (B3LYP/6-311+G**). Their negative NICS values (−5.35 and −5.35) indicate Möbius aromatic properties. The most stable Hückel annulene,²³ the C_s symmetric tetra-*trans* isomer **2b**, is 11.0 kcal/mol higher in energy as the (global) Möbius minimum

2a. This Hückel isomer **2b** revealed nonaromatic properties such as a HOMA value of 0.49. The magnetic susceptibility of the Möbius structure **2a** is −28.1 (cgs-ppm) relative to Hückel isomer **2b** indicating strong aromaticity (HOMA of **2a**: 0.73).

Furthermore, CCSD(T) single-point calculations²⁴ for the SCS-MP2 optimized isomers (**2a** and **2b**) were carried out. With an energy difference of 10.0 kcal/mol in favor of the Möbius isomer **2a** the thermodynamical stability of the Möbius relative to the most stable Hückel species (**2b**) determined at the DFT levels is corroborated (Table 1).

The distinct relative stability of the Möbius structure notwithstanding, the reactivity of this species might be very high and its synthesis and characterization thus could turn out to be difficult or even impossible. The [9]annulene cation escapes characterization and trapping by a very rapid electrocyclic ring closure forming a thermodynamically more stable bicyclic structure. Most favorable in case of the [13]annulene cation is the formation of [8.3.0]bicyclic system which could undergo further ring closing to a [7.4.0.0^{2,6}] tricyclic ring (Scheme 1). We calculated a number of electrocyclic ring closure reactions (starting from different isomers of the [13]annulene cation). The thermodynamically most favorable reaction is shown in Scheme 1 (for more details, see the Supporting Information). With a barrier of more than 23 kcal/mol toward ring closure for all calculated modes of electrocyclic reactions, **2a** should be kinetically

(18) (a) Schreiner, P. R. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4295–4297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4217–4219. (b) Lundberg, M.; Sigbahn, P. E. M. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 224103. (c) Mori-Sanchez, P.; Cohen, A. J.; Yang, W. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 201102. (d) Ball, T.; Sastry, G. N. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7923–7925.

(19) (a) Grimme, S. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 34108. (b) Schwabe, T.; Grimme, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3397.

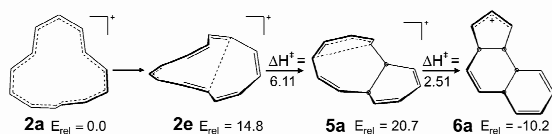
(20) Grimme, S. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095–9102.

(21) (a) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

(22) (a) The nucleus independent chemical shifts of **2a** and **2b** are probably dominated by strong local effects. (b) The ghost atom for the NICS calculation is very close to neighboring hydrogen atoms (0.968 Å), this is also the case for NICS(1) (1.328 Å). (c) Martin, N. H.; Brown, D. *Int. J. Mol. Sci.* **2000**, *1*, 84, and references cited. (d) Wannere, C. S.; Schleyer, P. v. R. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 865–868. (e) Pelloni, S.; Ligabue, A.; Lazzeretti, P. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4451–4454. (f) Soriana, J. R.; Ligabue, A.; Soncini, A.; Lazzeretti, P. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11806.

(23) At the BH&HLYP/6-311+G** level (and only at this level) an additional Hückel isomer **2i** was located which is 4.54 kcal/mol higher in energy than the global Möbius minimum (see the Supporting Information).

(24) (a) Bartlett, R. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1697. (b) Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head Gordon, M. *Chem. Lett.* **1989**, *157*, 479–483. (c) Scuseria, G. E. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *176*, 27–35.

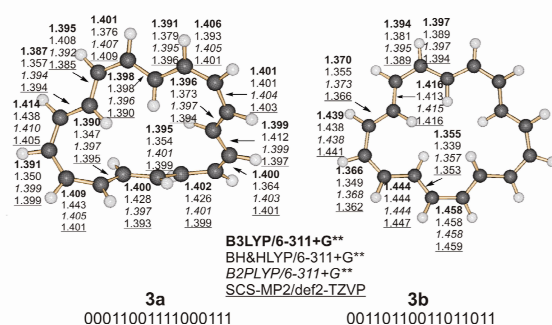
Scheme 1. Kinetically Most Favorable Electrocyclization of the [13]Annulene Cation^a

^a E_{rel} : relative energy in kcal/mol compared to the most stable structure **2a** after ZPE corrections. ΔH^\ddagger : activation barrier in kcal/mol relative to **2a** at B3PW91/6-311+G**.

stable enough for isolation and characterization, at least at low temperatures (compare to 8.1 kcal/mol in case of the [9]annulene at B3LYP/6-311+G**).^{7e}

A direct electrocyclization pathway was found for **2a**, which, however, is energetically unfavorable. Several isomers higher in energy (such as **2c,f–h**, see Supporting Information) also undergo ring closure. The bicyclic products each are more than 14.8 kcal/mol higher in energy than **2a**. Final products that are thermodynamically more stable than **2a** are formed via a second electrocyclization giving rise to tricyclic structures. The most stable tricyclic structure is 10.2 kcal/mol more stable than **2a**.

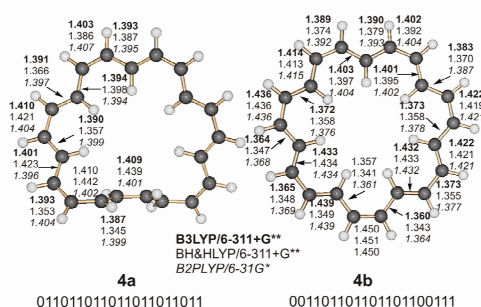
[17]Annulene Cation. Calculations on the PES of the [17]annulene cation revealed **3a** as the most stable Möbius and **3b** as the most stable Hückel isomer (Figure 3). NICS

**Figure 3.** Geometries of the most stable Möbius structure **3a** (C_1 , left) and the most stable Hückel species **3b** (C_s , right) of the [17]annulene cation. C–C bond lengths are given in angstroms for different levels of theory. The binary numbers indicate *cis* (0) or *trans* (1) configuration of each bond in each structure.

(−9.40) and HOMA (0.757) values of **3a** (C_1) (BH&HLYP/6-311+G**) clearly indicate strong Möbius aromaticity. In sharp contrast, the C_s -symmetrical, almost planar Hückel configuration **3b** exhibits a HOMA value of 0.585 and a NICS value of 17.6 and thus is clearly antiaromatic.

However, our calculations performed at different levels of theory disagree whether the Hückel or the Möbius isomer is the global minimum of $(\text{CH})_{17}^+$. BH&HLYP favors the Hückel structure by 1.85 kcal/mol. B3LYP/6-311+G**, B3PW91/6-311+G**, B2PLYP/6-311+G**, SCS-MP2/def2-TZVP predict the Möbius structure to be more stable by: 2.63, 3.73, 6.01, and 9.60 kcal/mol. Hence, the question remains open whether the [17]annulene is a Hückel or Möbius structure. Unfortunately, coupled cluster methods are (still) too expensive to be applied to the larger annulenes.

[21]Annulene Cation. A thorough investigation of the $(\text{CH})_{21}^+$ potential hypersurface revealed **4a** (C_2 , HOMA = 0.727, NICS = −6.20) as the most stable Möbius and **4b** (C_s , HOMA = 0.668, NICS = 22.2) as the most stable Hückel isomer (BH&HLYP/6-31G*) (Figure 4). As in the

**Figure 4.** Geometries of the most stable Möbius structure **4a** (C_2 , left) and the most stable Hückel species **4b** (C_s , right) of the [21]annulene cation. C–C bond lengths are given in angstroms for different levels of theory. The binary numbers indicate *cis* (0) or *trans* (1) configuration of each bond in each structure.

case of the [17]annulene cation our calculations do not exhibit a clear picture whether the Hückel or the Möbius structure is the global minimum among the isomers of the [21]annulene cation. B3LYP/6-311+G** and BH&HLYP/6-311+G** are in favor of the Hückel structure (0.98 and 4.56 kcal/mol), and B3PW91/6-311+G**, B2PLYP/6-31G* predicts the Möbius isomer to be 0.18 kcal/mol, 3.49 kcal/mol more stable.

In conclusion, our calculations predict that among the [9]-, [13]-, [17]-, and [21]annulenes the [13]annulene is by far the most promising candidate for the synthesis of a stable unsubstituted Möbius annulene. Even though several Möbius-extended porphyrins have been recently synthesized⁴ such a prototype Möbius annulene is still elusive. According to our calculations on potential electrocyclic reactions (which are experimentally observed for the [9]annulene cation), the [13]annulene cation should also be kinetically stable enough for isolation or at least trapping.

Acknowledgment. We gratefully acknowledge financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft. We thank one of the reviewers for support.

Supporting Information Available: Details of computational methods, absolute energies, and Cartesian coordinates. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

OL1002384

Supporting Information

The [13]Annulene Cation is the Most Stable Möbius Annulene Cation

E. Mucke, Felix Köhler, and R. Herges

Contents	Page
Table 1. Absolute energies (E in au) and zero-point energies (ZPE in au) of the isomers 2a , 2b , 2c and 2d of the [13]annulene cation at KMLYP, BH&HLYP, B3LYP level of DFT using different basis sets. Vibrational analyses at the same level confirmed the structures to be minima. The structures 2a , 2b , 2c , and 2d were also calculated at B2PLYP/6-311+G** and SCS-MP2/def2-TZVP. CCSD(T) single-point calculation were carried out for the SCS-MP2 optimized structures of 2a and 2b .	2
Table 2. Absolute (E in au) and zero-point energies (ZPE in au) of the five most stable isomers 3a-e of the [17]annulene cation at the KMLYP, BH&HLYP and B3LYP level of DFT using 6-311+G** basis sets. Vibrational analyses at the same level confirmed the structures to be minima. The structures 3a and 3e were also calculated at B2PLYP/6-311+G** and SCS-MP2/def2-TZVP.	2
Table 3. Absolute (E in au) and zero-point energies (ZPE in au) of the most stable Möbius 4a and Hückel isomers 4b of the [21]annulene cation PES at KMLYP, BH&HLYP and B3LYP using 6-311+G** basis sets. Vibrational analyses at the same level confirmed the structures to be minima. The structures 4a and 4b were also calculated at B2PLYP/6-31G*.	2
Table 4. The HOMA and NICS values were computed at B3LYP/6-311+G**//B3LYP/6-311+G** of the structures 2a-2e , 5a , 5b and 6a , 6b . ϕ_{\max} (maximum deviation of dihedral angles from planarity in °) is given for each structure at several levels of theory.	3
Table 5. Cartesian coordinates (in Å) of the Hückel and Möbius isomers 2a , 2b , 2c and 2d of the [13]annulene cation at the B3LYP/6-311+G** level of theory.	3
Table 6. Cartesian coordinates (in Å) of the Hückel isomer 2i the [13]annulene cation at the B3LYP/6-311+G** level of theory.	5
Figure 1. The optimized structure of the Hückel 2i at the BH/HLYP/6-311+G**	6
Table 6. Cartesian coordinates (in Å) of the Hückel and Möbius isomers 3a and 3b of the [17]annulene cation at the B3LYP/6-311+G** level of theory.	6
Table 7. Cartesian coordinates (in Å) of the Hückel and Möbius isomers 4a and 4b of the [21]annulene cation at the B3LYP/6-311+G** level of theory.	8
Supplemental Scheme 1. The most favorable electrocyclization reactions of the [13] ⁺ annulene calculated at BH&HLYP/6-311+G** level of DFT.	10

Table 1. Absolute energies (E in au) and zero-point energies (ZPE in au) of the isomers **2a**, **2b**, **2c** and **2d** of the [13]annulene cation at KMLYP, BH&HLYP, B3LYP and B3PW91 level of DFT using different basis sets. Vibrational analyses at the same level confirmed the structures to be minima. The structures **2a**, **2b**, **2c**, and **2d** were also calculated at B2PLYP/6-311+G** and SCS-MP2/def2-TZVP. CCSD(T) single-point calculation were carried out for the SCS-MP2 optimized structures of **2a** and **2b**

level	basis set	2a		2b		2c		2d	
		E [au]	ZPE [au]	E [au]	ZPE [au]	E [au]	ZPE [au]	E [au]	ZPE [au]
KMLYP	6-311+G**	-501.711196	0.226383	-501.697497	0.227278	-501.705287	0.226741	-501.701427	0.226765
BH&HLYP	6-311+G**	-502.421687	0.224838	-502.409454	0.225594	-502.41742	0.225114	-502.41308	0.225145
B3LYP	6-311+G**	-502.770934	0.216984	-502.753352	0.217746	-502.76265	0.217286	-502.75881	0.217370
B3PW91	6-311+G**	-502.562154	0.217289	-502.543210	0.217955	-502.553047	0.217504	-502.549605	0.217579
B2PLYP	6-311+G**	-502.516180	-	-502.4965518	-	-502.5058232	-	-502.5021267	-
KMLYP	cc-pVTZ	-501.762919	0.226731	-501.749002	0.227621	-501.757152	0.227052	-501.75338	0.227077
BH&HLYP	cc-pVTZ	-502.471613	0.225300	-502.459272	0.226110	-502.463160	0.225657	-502.46746	0.225618
B3LYP	cc-pVTZ	-502.818764	0.217528	-502.801109	0.218327	-502.80676	0.217965	-502.81059	0.217876
SCS-MP2	def2-TZVP	-501.895684	-	-501.8640955	-	-501.872232	-	-501.867879	-
CCSD(T)	cc-pVTZ//	-	-	-	-	-	-	-	-
SCS-MP2	def2-TZVP	-501.896643	-	-501.8814316	-	-	-	-	-

Table 2. Absolute (E in au) and zero-point energies (ZPE in au) of the five most stable isomers **3a-e** of the [17]annulene cation at the KMLYP, BH&HLYP, B3LYP and B3PW91 level of DFT using 6-311+G** basis sets . Vibrational analyses at the same level confirmed the structures to be minima. The structures **3a** and **3e** were also calculated at B2PLYP/6-311+G** and SCS-MP2/def2-TZVP.

level	basis set	5a		5c		5d		5e		5b	
		E [au]	ZPE [au]	E [au]	ZPE [au]	E [au]	ZPE [au]	E [au]	ZPE [au]	E [au]	ZPE [au]
BH&HLYP	6-311+G**	-657.122320	0.294685	-657.121883	0.293989	-657.120631	0.294465	-657.120217	0.294713	-657.119366	0.294218
KMLYP	6-311+G**	-656.193690	0.296760	-656.192979	0.296144	-656.191826	0.296553	-656.191985	0.296796	-656.191925	0.296239
B3LYP	6-311+G**	-657.573873	0.283404	-657.573908	0.283401	-657.572710	0.283916	-657.571668	0.284342	-657.578064	0.284124
B3PW91	6-311+G**	-657.302409	0.284463	-	-	-	-	-	-	-657.296458	0.284521
B2PLYP	6-311+G**	-657.231647	-	-	-	-	-	-	-	-657.241953	-
SCS-MP2	def2-TZVP	-656.396118	-	-	-	-	-	-	-	-656.4146377	-

Table 3. Absolute (E in au) and zero-point energies (ZPE in au) of the most stable Möbius **4a** and Hückel isomers **4b** of the [21]annulene cation PES at KMLYP, BH&HLYP, B3LYP and B3PW91 using 6-311+G** basis sets . Vibrational analyses at the same level confirmed the structures to be minima. The structures **4a** and **4b** were also calculated at B2PLYP/6-31G*

level	6b		6a	
	H		M	
	E [au]	ZPE [au]	E [au]	ZPE [au]
BH&HLYP	-811.824059	0.362362	-811.816799	0.363728
B3LYP	-812.385591	0.349794	-812.384026	0.351130
B3PW91	-812.042804	0.350393	-812.043102	0.35152
B2PLYP	-811.572839	-	-811.5797329	-

Table 4. The HOMA and NICS values were computed at B3LYP/6-311+G**// B3LYP/6-311+G** of the structures **2a-2e**, **5a**, **5b** and **6a**, **6b**. ϕ_{\max} (maximum deviation of dihedral angles from planarity in $^{\circ}$) is given for each structure at several levels of theory.

level	ϕ_{\max} BH&HLYP/ 6-311+G**	ϕ_{\max} B3LYP 6- 311+G**	ϕ_{\max} B3PW91 6-311+G**	ϕ_{\max} B2PLYP 6-311+G**	ϕ_{\max} SCS-MP2 TZVP	HOMA B3LYP 6-311+G**	NICS B3LYP 6- 311+G**	χ B3LYP 6- 311+G**
2a	50.3	43.1	41.4	41.5	40.5	0.95	-14.6	-129.7
2b	50.5	49.9	49.6	49.7	49.3	0.57	-8.34	-76.8
2c	87.2	71.7	69.1	64.0	48.5	0.73	-9.76	-109.2
2d	75.1	63.7	61.4	56.8	47.2	0.76	-8.93	-111.1
2e	72.3	-	-	-	-	-	-	-
3a	51.6	35.9	35.4	33.1	32.1	0.96	-14.0	-
3b	36.5	33.0	34.5	34.3	37.6	0.67	37.2	-
				B2PLYP/ 6-31G*				
4a	47.7	34.3	33.9	30.9	-	0.96	-	-
4b	0.05	0.06	0.06	0.03	-	0.76	-	-

Table 5. Cartesian coordinates (in Å) of the Hückel and Möbius isomers **2a**, **2b**, **2c** and **2d** of the [13]annulene cation at the B3LYP/6-311+G** level of theory. Cartesian coordinates (in Å) of the Hückel isomer **2i** at the BH&HLYP/6-311+G**.

Möbius **2a** C_2 sym

C	-0.66658600	-0.20737000	-1.84641400
C	0.66658600	0.20737000	-1.84641400
C	1.09834200	1.54956900	-1.87379800
C	0.57202100	2.61085200	-1.14076400
C	0.00000000	2.50661500	0.14315100
C	0.23308600	1.41199700	0.97296600
C	-0.19418100	1.21913500	2.28899300
C	0.00000000	0.00000000	2.95467600
C	0.19418100	-1.21913500	2.28899300
C	-0.23308600	-1.41199700	0.97296600
C	0.00000000	-2.50661500	0.14315100
C	-0.57202100	-2.61085200	-1.14076400
C	-1.09834200	-1.54956900	-1.87379800
H	-1.41457400	0.55459900	-2.05497800
H	1.41457400	-0.55459900	-2.05497800
H	1.93659000	1.77456700	-2.53140100
H	0.72897900	3.61609600	-1.52477100
H	-0.51744600	3.37370500	0.54526500
H	0.90259000	0.65749800	0.58000000
H	-0.62742200	2.05167600	2.83686600
H	0.00000000	0.00000000	4.04038600
H	0.62742200	-2.05167600	2.83686600
H	-0.90259000	-0.65749800	0.58000000
H	0.51744600	-3.37370500	0.54526500
H	-0.72897900	-3.61609600	-1.52477100
H	-1.93659000	-1.77456700	-2.53140100

Ergebnisse und Diskussion

Hückel 2b C_s sym

C	-1.43479400	-1.72820200	0.00731900
C	-2.45718100	-1.12849700	-0.65537800
C	-3.03656200	0.17345600	-0.45821500
C	-2.52947000	1.38528000	-0.03679800
C	-1.19981800	1.83237700	0.15052300
C	-0.00000500	1.25633400	-0.26078800
C	1.19980500	1.83238200	0.15052100
C	2.52946100	1.38529400	-0.03681000
C	3.03655700	0.17347200	-0.45821700
C	2.45718400	-1.12848900	-0.65537400
C	1.43481400	-1.72820600	0.00733300
C	0.67246000	-1.18617300	1.13299100
C	-0.67245300	-1.18617000	1.13298200
H	-1.17800800	-2.73546100	-0.31354300
H	-2.98731100	-1.74061500	-1.38027400
H	-4.09924000	0.20151500	-0.69273300
H	-3.28092900	2.14424900	0.16091400
H	-1.11327400	2.78121300	0.67683300
H	-0.00000200	0.38631000	-0.89868200
H	1.11325800	2.78121500	0.67683600
H	3.28091500	2.14427000	0.16089400
H	4.09923600	0.20153200	-0.69273200
H	2.98731800	-1.74060300	-1.38027100
H	1.17804700	-2.73547500	-0.31351600
H	1.21879400	-0.70265700	1.93788300
H	-1.21879400	-0.70264600	1.93786400

Möbius 2c C_1 symm

C	2.65606500	-0.59144500	0.70238100
C	1.88325000	0.63386000	0.56172600
C	1.77955900	1.40012100	-0.56648800
C	0.96474900	2.58226400	-0.61007600
C	-0.32676400	2.58646900	-0.12450000
C	-1.01318200	1.35699100	-0.01285600
C	-2.27074800	1.10161700	0.51351300
C	-2.95174800	-0.11974400	0.39221500
C	-2.60551600	-1.36525400	-0.18695400
C	-1.38849700	-1.97168900	-0.46462700
C	-0.11603900	-1.62566300	0.04523000
C	1.06822500	-2.16257800	-0.39236400
C	2.35218500	-1.79405700	0.14847100
H	3.53476700	-0.53151500	1.34356900
H	1.49545200	1.06226000	1.48635200
H	2.41881500	1.17683000	-1.41702200
H	1.38321300	3.48666000	-1.04402100
H	-0.84777600	3.52284900	0.05143500
H	-0.52176700	0.53670000	-0.50964700
H	-2.81554700	1.91264300	0.98744500
H	-3.99027600	-0.07532800	0.71175600
H	-3.47418600	-1.94984600	-0.47918000
H	-1.43214500	-2.84843300	-1.10685300
H	-0.08013000	-0.92057800	0.86525900
H	1.04096800	-2.97507100	-1.11510600
H	3.09938000	-2.58252100	0.19199600

Möbius **2d** C_1 symm

C	2.15444800	1.07102400	0.88253700
C	2.89871100	0.08371400	0.31180200
C	2.57550100	-1.03259300	-0.53711900
C	1.45302200	-1.83376200	-0.60896500
C	0.24985200	-1.65863700	0.10494300
C	-0.89616200	-2.42198800	-0.05688200
C	-2.18420700	-1.99108700	0.32154900
C	-2.58912700	-0.65047000	0.42250100
C	-1.81545500	0.37683800	-0.10650100
C	-2.04743600	1.77351200	-0.17895100
C	-1.02490100	2.58566900	-0.61352400
C	0.34575800	2.14734700	-0.53727900
C	0.82138300	1.55109400	0.59754500
H	2.62517700	1.57790000	1.72588600
H	3.94680100	0.07614700	0.60908800
H	3.42326300	-1.38945800	-1.11739600
H	1.50410600	-2.67362100	-1.29614900
H	0.20643600	-0.85302000	0.82532200
H	-0.81734800	-3.39378100	-0.53867800
H	-2.94691300	-2.75242300	0.46043500
H	-3.56884400	-0.43533800	0.83824000
H	-0.95681900	0.05991000	-0.67837800
H	-3.03691300	2.17725800	0.01397700
H	-1.23708600	3.58246700	-0.99005400
H	1.03413400	2.40944400	-1.33637300
H	0.17568300	1.61053700	1.47414200

Table 6. Cartesian coordinates (in Å) of the Hückel isomer **2i** the [13]annulene cation at the B3LYP/6-311+G** level of theory

Hückel **2i** C_1 symm

C	0.17180600	-1.81436000	0.30638400
C	1.35605500	-1.89934500	-0.29455900
C	2.62650600	-1.29882500	0.15961800
C	3.03096100	-0.02698700	0.16779900
C	2.28411100	1.17255700	-0.17310100
C	1.00708400	1.41955800	0.18341400
C	0.29443400	2.58987500	-0.18501700
C	-1.06673800	2.77639700	-0.06042600
C	-2.00880500	1.76233800	0.13684200
C	-1.76824400	0.41089500	-0.11504800
C	-2.62777200	-0.61320000	0.15977500
C	-2.29372500	-1.97951700	-0.10437400
C	-1.04089300	-2.48299500	-0.15487400
H	0.07053900	-1.22283600	1.20156700
H	1.45051200	-2.51643600	-1.17819300
H	3.37000900	-2.03451600	0.43437100
H	4.06805400	0.14996600	0.40983200
H	2.82839100	1.92887200	-0.72138900

H	0.50686300	0.70743500	0.80493800
H	0.87559400	3.43009500	-0.53545000
H	-1.43817800	3.78468300	-0.13272500
H	-3.00382800	2.05781100	0.43615200
H	-0.85339600	0.15725600	-0.60909300
H	-3.61674700	-0.39556600	0.53585700
H	-3.11667600	-2.64867000	-0.29539200
H	-0.92981500	-3.49644300	-0.50907900

Figure 1. The optimized structure of the Hückel isomer **2i** at the BH/HLYP/6-311+G**

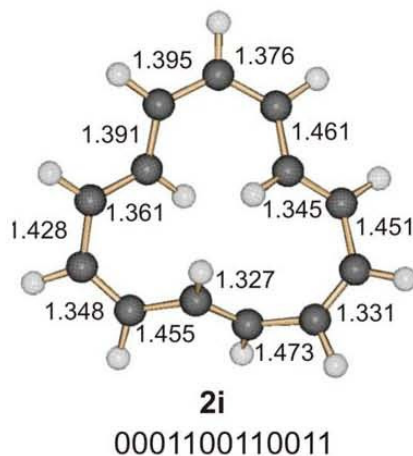


Table 7. Cartesian coordinates (in Å) of the Hückel and Möbius isomers of the [17]annulene cation at the B3LYP/6-311+G** level of theory.

Möbius **3a** C_1 sym

C	-3.50014400	-1.14902700	0.98714200
C	-4.03763500	-0.16547600	0.16232600
C	-3.38549400	0.90739700	-0.48823600
C	-2.08605500	1.33216700	-0.25209200
C	-1.51416800	2.48772500	-0.78568300
C	-0.20290400	2.91704400	-0.54170600
C	0.79114400	2.16271300	0.08874700
C	2.09674300	2.60292300	0.27917500
C	3.20578800	1.85058600	0.70439000
C	3.42942000	0.46739900	0.68952100
C	2.63143700	-0.50661500	0.08653600
C	3.02183500	-1.83047500	-0.13957900
C	2.22880500	-2.74089300	-0.84780900
C	0.83266000	-2.66766200	-0.95139500
C	0.00746500	-2.18311700	0.06421100
C	-1.34820300	-1.85855000	-0.06678200
C	-2.18767600	-1.65922900	1.02346200
H	-4.18196100	-1.55516500	1.73228200
H	-5.12347100	-0.12610300	0.12650800

Ergebnisse und Diskussion

H	-4.00933100	1.53110900	-1.12348400
H	-1.49394800	0.75455300	0.44532100
H	-2.12911000	3.10979100	-1.43004700
H	0.08096000	3.88991500	-0.93290500
H	0.53364400	1.17136700	0.43915100
H	2.29092600	3.65627800	0.09097000
H	4.06081100	2.44220600	1.01950100
H	4.38048300	0.13820900	1.09971500
H	1.70680700	-0.19964700	-0.38284700
H	4.04412600	-2.11293600	0.09864700
H	2.73819200	-3.52898900	-1.39652100
H	0.36169400	-3.10191900	-1.83056300
H	0.45158800	-2.07875300	1.05165500
H	-1.76470900	-1.75211900	-1.06541500
H	-1.84480900	-2.03925700	1.98466900

Hückel 3b C_s sym

C	-3.18097200	0.03830500	1.25330500
C	-2.43926400	-0.02036800	2.43164800
C	-1.04140000	0.17595700	2.55060700
C	-0.34062300	-0.14138200	3.68489100
C	1.08143600	-0.06787400	3.89330900
C	2.09367100	-0.02922000	2.97544600
C	2.01837400	-0.14410700	1.54044300
C	3.06919100	0.13161200	0.72784300
C	3.06919100	0.13161200	-0.72784300
C	2.01837400	-0.14410700	-1.54044300
C	2.09367100	-0.02922000	-2.97544600
C	1.08143600	-0.06787400	-3.89330900
C	-0.34062300	-0.14138200	-3.68489100
C	-1.04140000	0.17595700	-2.55060700
C	-2.43926400	-0.02036800	-2.43164800
C	-3.18097200	0.03830500	-1.25330500
C	-2.57524300	0.15842600	0.00000000
H	-4.25406100	-0.10806200	1.31049100
H	-2.97678800	-0.27429200	3.34231100
H	-0.50510400	0.59163100	1.70927400
H	-0.91746100	-0.47055200	4.54729300
H	1.38403900	-0.06293600	4.93559100
H	3.09697000	0.08433300	3.37886000
H	1.08006600	-0.46234900	1.10348900
H	4.00521600	0.42989600	1.19236200
H	4.00521600	0.42989600	-1.19236200
H	1.08006600	-0.46234900	-1.10348900
H	3.09697000	0.08433300	-3.37886000
H	1.38403900	-0.06293600	-4.93559100
H	-0.91746100	-0.47055200	-4.54729300
H	-0.50510400	0.59163100	-1.70927400
H	-2.97678800	-0.27429200	-3.34231100
H	-4.25406100	-0.10806200	-1.31049100
H	-1.49925900	0.27903300	0.00000000

Table 8. Cartesian coordinates (in Å) of the Hückel and Möbius isomers of the [21]annulene cation at the B3LYP/6-311+G** level of theory.

Möbius 4a C_2 sym

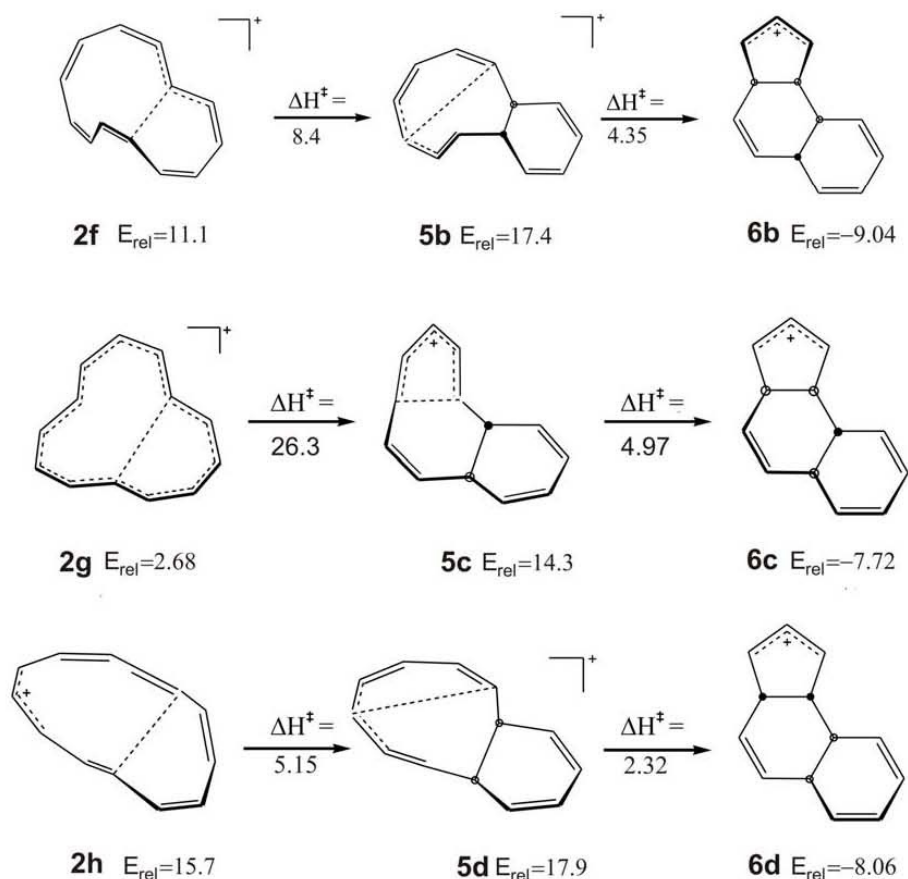
C	-2.63660000	1.91620700	-0.52371800
C	-3.86351700	1.30680200	-0.76266300
C	-4.18734600	-0.02547500	-0.44375000
C	-3.30534400	-0.95582400	0.09274600
C	-3.68391100	-2.16317000	0.69356600
C	-2.80345100	-3.00592400	1.36855900
C	-1.40218800	-3.06266200	1.22513200
C	-0.70297300	-2.85245300	0.04611800
C	0.70301800	-2.85244300	-0.04611900
C	1.40223600	-3.06264700	-1.22513100
C	2.80349800	-3.00589000	-1.36855700
C	3.68394500	-2.16312200	-0.69356600
C	3.30535900	-0.95578100	-0.09274600
C	4.18734500	-0.02541800	0.44374900
C	3.86349500	1.30685400	0.76266200
C	2.63656900	1.91624200	0.52371800
C	2.38103000	3.27595500	0.69736300
C	1.17643800	3.92255700	0.38065500
C	-0.00002600	3.28104500	0.00000000
C	-1.17649700	3.92254300	-0.38065500
C	-2.38108100	3.27592400	-0.69736400
H	-1.84554000	1.30575900	-0.10380100
H	-4.66056500	1.92350300	-1.16863800
H	-5.22237600	-0.32608200	-0.57872700
H	-2.25658100	-0.69001800	0.16642400
H	-4.74700500	-2.36732200	0.78906400
H	-3.23717000	-3.65103600	2.12855300
H	-0.83570300	-3.41114300	2.08625600
H	-1.27120300	-2.76581800	-0.87686500
H	1.27124600	-2.76579000	0.87686300
H	0.83575700	-3.41113900	-2.08625400
H	3.23722800	-3.65100000	-2.12854800
H	4.74704300	-2.36725800	-0.78906200
H	2.25659100	-0.68999200	-0.16642400
H	5.22238000	-0.32600800	0.57872500
H	4.66053400	1.92356800	1.16863600
H	1.84551800	1.30578200	0.10380200
H	3.19496300	3.89716200	1.06054100
H	1.16252200	5.00650800	0.44803500
H	-0.00001900	2.19678700	-0.00000100
H	-1.16259600	5.00649400	-0.44803500
H	-3.19502200	3.89712000	-1.06054200

Hückel 4b C_s sym

C	2.78383500	2.21276000	0.00000000
C	4.08654300	1.64401400	0.00000000

C	4.35879000	0.29849000	0.00000000
C	3.40730300	-0.77111300	0.00000000
C	3.76376400	-2.08321700	0.00000000
C	2.86768500	-3.22313300	0.00000000
C	1.51145700	-3.17417100	0.00000000
C	0.67008000	-4.34061400	0.00000000
C	-0.69514300	-4.35407300	0.00000000
C	-1.53814900	-3.19533400	0.00000000
C	-2.90153300	-3.23148400	0.00000000
C	-3.76406700	-2.08352900	0.00000000
C	-3.38851800	-0.76419600	0.00000000
C	-4.32750500	0.29316500	0.00000000
C	-4.06165200	1.65657100	0.00000000
C	-2.77785700	2.22170100	0.00000000
C	-2.50727600	3.58504300	0.00000000
C	-1.22245900	4.14626400	0.00000000
C	0.00324700	3.46830300	0.00000000
C	1.21544900	4.13424500	0.00000000
C	2.51618500	3.55993300	0.00000000
H	1.94357000	1.52649000	0.00000000
H	4.92699400	2.33090600	0.00000000
H	5.40538200	0.00567400	0.00000000
H	2.35352700	-0.51467500	0.00000000
H	4.82471300	-2.31888400	0.00000000
H	3.34457800	-4.19915800	0.00000000
H	1.02522200	-2.20446300	0.00000000
H	1.18047900	-5.29959900	0.00000000
H	-1.19233400	-5.31928100	0.00000000
H	-1.04926600	-2.22681500	0.00000000
H	-3.39136600	-4.20039800	0.00000000
H	-4.83063900	-2.29463600	0.00000000
H	-2.33250200	-0.51884800	0.00000000
H	-5.37514800	0.00265300	0.00000000
H	-4.91039000	2.33285000	0.00000000
H	-1.93305500	1.54098800	0.00000000
H	-3.34807600	4.27118800	0.00000000
H	-1.17238100	5.23245400	0.00000000
H	0.00000000	2.38438800	0.00000000
H	1.17603800	5.22090200	0.00000000
H	3.35358100	4.25050300	0.00000000

Supplemental Scheme 1. The most favorable electrocyclization reactions of the [13]⁺annulene calculated at BH&HLYP/6-311+G** level of DFT.



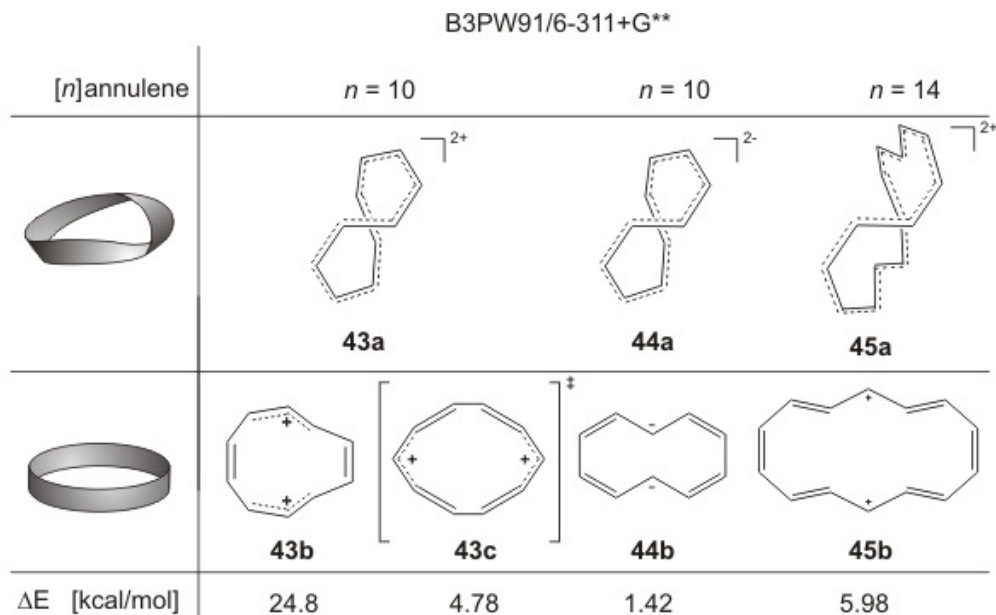
Complete citation for reference 17

Gaussian 03, Revision B.04, M.J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, m. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh Pa, 2003.

4.3 Stability and Aromaticity of charged Möbius[4n]Annulenes

Mucke E., Herges R. *J. Org. Chem.*, **2010**, eingereicht.

Systematisch wurde die PES des $(\text{CH})_n^{m+}$ oder $(\text{CH})_n^{m-}$ Annulensystems unter Anwendung von DFT, SCS-MP2 und Coupled-Cluster-Methoden untersucht. Unter den untersuchten $[n]$ Annulensystemen befanden sich die Annulendikationen ($[10]$, $[14]$ und $[18]$), die Annulendianionen ($[10]$, $[14]$ und $[18]$) sowie die Annulenanionen ($[11]$, $[15]$ und $[19]$). Die stabilsten Strukturen der PES der $[10]^{2+}$ - **43**, $[10]^{2-}$ - **44** und der $[14]^{2+}$ Annulene **45** wurden als Möbiusisomere identifiziert. Um die kinetische Stabilität der Möbiusisomere zu ermitteln, wurden mögliche elektrocyclische Ringschlussreaktionen untersucht und deren Aktivierungsenergien berechnet. Die höchste Aktivierungsbarriere mit 41.1 kcal/mol wurde bei der Möbiusstruktur **45a** gefunden, welches unter den monocyclischen, bicyclischen und tricyclischen Systemen das globale Minimum darstellt und somit ein aussichtsreicher Kandidat für die Synthese eines unsubstituierten Möbiusannulens ist.



Die Möbiusisomere der $[10]$ Annulendikation und -anionen währenddessen sind entweder kinetisch oder thermodynamisch nicht stabil genug, um diese synthetisch zu isolieren bzw. zu detektieren. Die globalen Minima der $[14]^{2-}$, $[15]^{-}$, $[18]^{2-}$, $[18]^{2+}$ und $[19]$ Annulene wiederum konnten nicht eindeutig bestimmt werden, da die

Resultate der angewendeten Methoden widersprüchliche Aussagen lieferten und Inkonsistenzen offenbarten.

Stability and Aromaticity of Charged Möbius[4n]Annulenes

*Eva-Katrin Mucke, and Rainer Herges**

Otto-Diels-Institute of Organic Chemistry, Christian-Albrechts-University Kiel, 24098 Kiel, Germany.

rherges@oc.uni-kiel.de

RECEIVED DATE (to be automatically inserted after your manuscript is accepted if required according to the journal that you are submitting your paper to)

CORRESPONDING AUTHOR FOOTNOTE (Word Style "FA_Corresponding_Author_Footnote").

emucke@oc.uni-kiel.de.



ABSTRACT (Word Style "BD_Abstract"). A number of parent aromatic Möbius annulenes that violate the Hückel rule have been proposed theoretically. Unfortunately, these species are thermodynamically and kinetically unstable and probably impossible to synthesize. We therefore systematically screened a large number of annulene anions, dianions, and dications and predict that a Möbius [14]annulene dication is not only the most stable isomer among these monocyclic structures but also the global minimum on the $(\text{CH})_{14}^{2+}$ hypersurface including bicyclic and tricyclic isomers. Thus, under stable ion

conditions the Möbius [14]annulene dication should be stable towards *cis-trans* isomerizations and electrocyclic reactions which are the most probable pathways limiting the life time of Möbius annulenes.

Introduction

Möbius rings are exceptional systems because they are one-sided and nonorientable.¹ The Möbius topology was first introduced into chemistry by Heilbronner 1964.² He predicted that Möbius-type annulenes violate the Hückel rule. Annulenes with $4n$ electrons which are anti-aromatic in “normal” cyclic conjugated systems are stabilized by the Möbius twist according to simple Hückel calculations. Higher level quantum chemical calculations that were performed later on a number of twisted annulenes confirmed that in fact the Hückel rule is reversed if an odd number of 180° twists is introduced into the cyclic π system of an annulene.^{3,4} Möbius annulenes were considered to be exotic and extremely hypothetical systems because the twist should build up considerable strain in the ring and because there was no synthetic strategy for the preparation of such a system. However, Fowler and Rzepa pointed out that a large part of the strain can be projected into writhe if the planar twisted ring would distort into 3D e.g. a figure 8 shape system.⁵ We earlier noted that double twisted systems are abundant among extended porphyrins.^{4b} Osuka recently prepared and characterized a number of single twisted extended Möbius porphyrins.⁶ The first stable and weakly aromatic annulene derivative with Möbius topology was synthesized in 2003.^{4a, 7} The twist in this Möbius [16]annulene was stabilized by the introduction of a pyramidalized bianthraquinodimethane building block. The parent [16]annulene is almost planar⁸ and the most stable parent Möbius isomer is predicted to be more than 4 kcal mol^{-1} higher in energy^{3, 4a, 7} (and never was observed experimentally). In contrast, the most stable bianthraquinodimethane modified [16]annulene Möbius structure is $> 5 \text{ kcal mol}^{-1}$ more stable than the most stable Hückel isomer.^{4a, 7} Theoretical calculations predict that in neutral unsubstituted $[n]$ annulenes ($n = 12, 16$, and 20) the Hückel (untwisted) isomers are always more stable than their Möbius pendants.^{3a, 9} Obviously, any stabilization by Möbius aromaticity is more than outmatched by the ring strain induced by the twist. Thus, the synthesis of an unsubstituted Möbius annulene is still one of the most challenging targets in

“non-natural product chemistry”. Unfortunately, $[n]$ annulenes are extremely flexible structures. They undergo facile *cis-trans*-isomerization and bond shifting.¹⁰ The Möbius isomers are not only thermodynamically but also kinetically unstable. Thus even low temperature isolation or trapping of a Möbius intermediate should be extremely difficult. On the route to the synthesis of a stable, parent Möbius annulene we therefore screened the charged annulenes (cations, dications, anions and dianions). Mauksch *et al.* earlier suggested that charged Möbius annulene anions and cations are diatropic and more stable than their nonaromatic counterparts.¹¹

The [9]annulene cation is probably the smallest annulene that conceivably could accommodate a twist in its π system. The Möbius [9]annulene cation was predicted to be a short lived intermediate in the solvolysis of 9-chloro-6.1.0]bicyclononatriene.¹² However, according to recent calculations and flash photolysis experiments the intermediate is most probably a non-twisted [9]annulene cation.¹³ The cation cannot be isolated or even trapped because it undergoes a very fast electrocyclic ring closure to a more stable bicyclic system. Hence, the Möbius [9]annulene cation is neither thermodynamically nor kinetically stable. The next higher homologues are the [13]-, [17]- and [21]annulene cations. Recent calculations predict that the most stable isomer of the [13]annulene cation is a Möbius structure and that electrocyclic ring closure (which is the most probable reaction for destruction of the cation in an inert solvent and with a non-nucleophilic counterion) is endothermic with a high barrier of activation. Concerning the [17]- and [21]annulene cation the case is less clear cut.¹⁴ Unfortunately, a suitable precursor for the [13]annulene cation is difficult to synthesize.

To find an easier accessible synthetic target for a parent Möbius annulene we theoretically investigated the homologue series of annulene anions ([11], [15], and [19]), dications ([10], [14], and [18]) and dianions ([10], [14], and [18]). We analyzed the potential energy hypersurface (PES) of each of the $(\text{CH})_n^{m+}$ or $(\text{CH})_n^{m-}$ annulene systems by generating a very large number of isomers using a Monte Carlo force field method.¹⁵ The isomers were ranked by relative energy, aromaticity and topology. The most promising Möbius targets were investigated concerning their susceptibility towards electrocyclic ring closure reactions.

Computational details

Isomers of each annulene series were generated using a Monto Carlo force field method.¹⁵ Redundant structures were automatically removed and energy cut-offs were set to reduce computational cost. The remaining structures were subjected to semiempirical PM3¹⁶ calculations and the structures passing a second and lower energy cut-off were optimized¹⁷ at KMLYP/6-31G*.¹⁸ The 20 most stable isomers were also calculated at KMLYP, BH&HLYP¹⁹ and B3LYP²⁰ functional using the 6-311+G** basis set. Unfortunately, DFT methods are known to suffer from a number of deficiencies such as self-interaction error, severe underestimation of dispersion energies and other medium-correlation energy problems.²¹ The errors are cumulative, so that the DFT methods will exhibit larger errors for larger structures. There are mainly two popular approaches to reduce these deficiencies in DFT: (a) including a larger amount of Fock exchange or (b) including parts of conventional wave function methods (e.g. B2PLYP). To get an idea of the accuracy and reliability of our results we used a number of different DFT approaches (B3PW91/6-311+G**,²² MPWB1K/6-311+G**²³ and B2PLYP/6-311+G**²⁴) for structure optimizations. Unfortunately, also post SCF *ab initio* methods such as MP2 exhibit systematic errors such as overestimation of aromaticity. Therefore, we performed calculations at the SCS-MP2²⁵, a spin-component scaled MP2 method; using the Ahlrich basis set def2-TZVP.²⁶ Coupled cluster calculations at the CCSD(T) level including a flexible basis set are considered to be the gold standard in *ab initio* theory. However, optimizations at this level are prohibitive for large systems. According to our experience with the [9]annulene cation hypersurface CCSD(T) single point calculations on SCS-MP2 optimized geometries are very close to the gold standard CCSD(T)/CBS.²⁷ Unfortunately, only the smaller systems ([10]annulene dication, [10]annulene dianion, [14]annulene dication, and the [11]annulene anion) could be treated at this level. For the quantification of aromaticity the HOMA method²⁸ and the nucleus-independent chemical shift (NICS(0))²⁹ at the BH&HLYP/6-311+G**//BH&HLYP/6-311+G** level of theory was used. When the global minimum of an annulene hypersurface was identified as an isomer with Möbius topology, we also investigated its kinetic stability

and calculated all conceivable electrocyclic ring closure pathways at the BH&HLYP/6-311+G** and B3PW91/6-311+G** level of theory.

Results and Discussions

[*n*]annulene dications

Figure 1 presents an overview of the most stable Möbius and Hückel structure in each series of the [10]-, [14]-, and [18]annulene dications. We used the B3PW91 functional for an initial comparison of the different species because this functional proved to provide reliable relative energies in the [9]annulene cation and [13]annulene cation series and because the more reliable ab initio methods such as CCSD(T) are too expensive to be applied to the large [18]annulene dications.


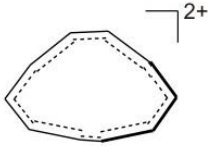

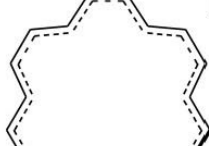

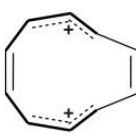
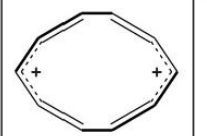
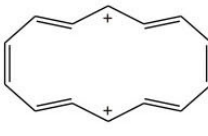
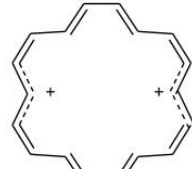
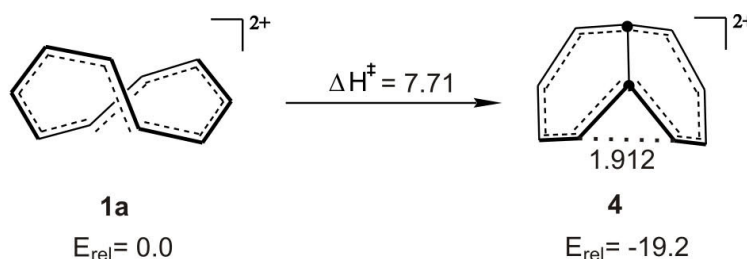
dicationic [<i>n</i>]annulene	<i>n</i> = 10	<i>n</i> = 14	<i>n</i> = 18	
	 1a	 2a	 3a	
HOMA	0.86	0.98	0.83	
NICS	-11.9	-15.6	-8.36	
	 1b	 1c	 2b	 3b
HOMA	0.39	0.48	0.68	0.66
NICS	-0.36 ³⁰	0.48	3.40	17.8
Δ <i>E</i> [kcal mol ⁻¹]	24.5	4.78	5.98	3.80

Figure 1. Relative energies of the most stable Hückel and Möbius isomer of [10]-, [14]-, and [18]annulene dications at the B3PW91/6-311+G** level of theory. The structures are two-dimensional

representations of the optimized geometries (B3PW91/6-311+G**) of the most stable isomer of both topologies in each series of annulenes. Hydrogen atoms are omitted for clarity. The positive charge is almost equally delocalized in the aromatic Möbius annulenes but more or less localized in an allyl- or pentadienyl unit in the antiaromatic Hückel systems. The HOMA and NICS values are determined at BH&HLYP/6-311+G**/BH&HLYP/6-311+G**. According to frequency calculations **1c** is the transition state of the racemization of **1a**.

The most stable isomer of the [10]annulene dication is the aromatic C_2 mono *trans* Möbius species **1a** at all levels of theory (NICS = -11.9; HOMA = 0.86) (see Table 1, Figure 1). The most stable Hückel isomer **1b** is at least 18.2 kcal mol⁻¹ higher in energy (see Table 1).³¹

Scheme 1. Kinetically most favorable electrocyclization of the most stable [10]annulene dication (B3PW91/6-311+G** + ZPE). The homoaromatic bond distance is given in Å, and E_{rel} and ΔH^\ddagger in kcal mol⁻¹.

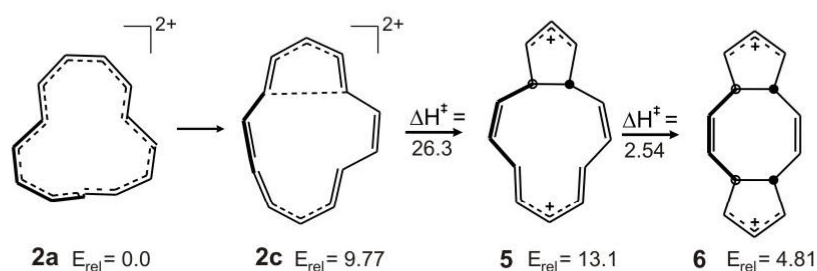


The structure of **1a** resembles the Möbius structure of the [9]annulene cation.^{12, 13} Both annulenes include one *trans* bond, exhibit C_2 symmetry, and are chiral. Transition state of the racemisation of **1a** is a D_2 symmetric structure **1c**. The barrier, however, is quite low with 4.46 kcal mol⁻¹ at MPWB1K, 3.92 kcal mol⁻¹ at B3LYP, 4.78 kcal mol⁻¹ at B3PW91, 6.06 kcal mol⁻¹ at B2PLYP, and 8.18 kcal mol⁻¹ at the SCS-MP2 level of theory. A CCSD(T)/cc-pVTZ calculation at the SCS-MP2/def2-TZVP optimized geometry confirms that the Möbius isomer is the global minimum within *ab initio* theory. The transition state (**1c**) of the racemisation of the Möbius structure **1a** is 4.75 kcal mol⁻¹. To check the

kinetic stability of **1a**, we investigated a number of conceivable ring closure pathways. The Möbius isomer **1a** undergoes a disrotatory ring closure with an activation barrier of 7.71 kcal mol⁻¹ at the B3PW91/6-311+G** level of theory and leads to the formation of the bicyclic homoaromatic product **4** (see Scheme 1). This reaction is exothermic with -19.2 kcal mol⁻¹. Thus, the Möbius [10]annulene dication **1a** is neither thermodynamically nor kinetically stable and difficult to detect and probably impossible to isolate.

The most stable isomer of the [14]annulene cation is predicted to be the aromatic (NICS = -15.6, HOMA = 0.98) penta-*trans* Möbius species **2a** with C₂ symmetry (see Figure 1). Another penta-*trans* Möbius structure with C₁ symmetry was found to be 2.14 kcal mol⁻¹ higher in energy at B3PW91/6-311+G**. The most stable Hückel isomer **2b** was identified as an almost planar, unsymmetrical octa-*trans* species with weak antiaromatic properties (NICS = 3.4, HOMA = 0.68). All DFT and ab initio levels of theory agree in that the Möbius isomer **2a** is the global minimum (see Table 1). Calculations at the coupled cluster level of theory (CCSD(T)/cc-pVTZ) revealed that the Möbius species **2a** is 5.74 kcal mol⁻¹ more stable than its Hückel counterpart **2b**. To evaluate the feasibility of isolation or trapping, we investigated its kinetic stability. Several electrocyclic ring closure reactions were calculated, and the thermodynamically most favourable reaction is shown in Scheme 2.

Scheme 2. Kinetically most favourable electrocyclization reactions of the most stable isomer **3a** (all energies in kcal mol⁻¹ calculated relative to **3a** at B3PW91/6-311+G** + ZPE).



According to our computations (B3PW91/6-311+G**) the most favorable intramolecular reaction of the Möbius dication **2a** involves an isomerization to **2c** which is followed by an endothermic conrotatory

electrocyclization to the bicyclic structure **5** with a barrier as large as $26.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. The second exothermic ring closure proceeds with a barrier of only $2.54 \text{ kcal mol}^{-1}$ to the tricyclic dication **6**. Among 51 tricyclic $(\text{CH})_{14}^{2+}$ structures the $[9.3.0^{4,8}]$ system **6** is lowest in energy, however, still $4.81 \text{ kcal mol}^{-1}$ higher in energy than Möbius [14]annulene **2a**. Thus, Möbius annulene **2a** is the most stable isomer on the $(\text{CH})_{14}^{2+}$ hypersurface and there is a good chance that it can be generated by ionization of a suitable bicyclic or tricyclic precursor. A set of potential tricyclic dications is given in Figure 2.

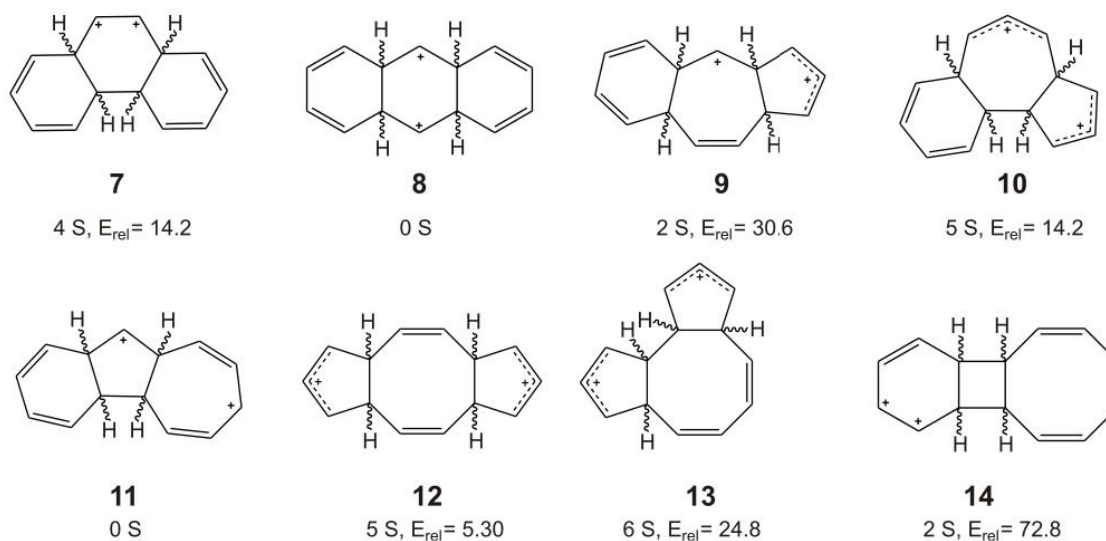


Figure 2. Structures and relative energies (in kcal mol^{-1} relative to **2a** at B3PW91/6-31G*) of potential tricyclic precursor dications for the generation of the Möbius dication **2a**. A total of 51 tricyclic dications were calculated (including all conceivable stereoisomers). The number of stereoisomers S of each structure which were confirmed as minima is given. **8** and **11** are no minima but undergo a 1,2 H-shift without activation barrier.

Calculations on the PES of the [18]annulene dication predict that the most stable monocyclic isomer Möbius (**3a**) is somewhat more stable than the most stable Hückel structure (**3b**) (see Figure 1). However, at the B3PW91/6-311+G** level of DFT the energy difference is only $3.80 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Table

1) Thus, the [18]annulene dication is not one of the most promising candidates for experimental realization.

[*n*]annulene dianions

The most stable Hückel and Möbius isomers of the [10]-, [14]- and [18]annulene dianion series are presented in Figure 3. Obviously, the untwisted Hückel structures are favored with increasing ring size within the [*n*]annulene dianion series.


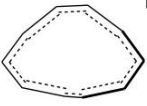

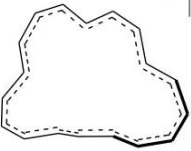


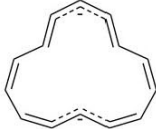
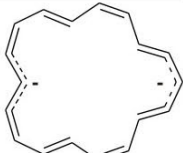
dianionic [<i>n</i>]annulene	<i>n</i> = 10	<i>n</i> = 14	<i>n</i> = 18
	 15a	 16a	 17a
HOMA	0.88	0.92	0.90
NICS	-11.7	-12.9	-10.2
	 15b	 16b	 17b
HOMA	0.52	0.64	0.70
NICS	-3.72	17.0	17.6
ΔE [kcal mol ⁻¹]	1.42	-0.76	-6.15

Figure 3. Relative energies of the most stable Hückel and Möbius isomer of [10]-, [14]-, and [18]annulene dianions at the B3PW91/6-311+G** level of theory. The structures are two-dimensional representations of the optimized geometries (B3PW91/6-311+G**) of the most stable isomer of both topologies in each series of annulenes. The hydrogen atoms are omitted for clarity. The negative charge is almost equally delocalized in the aromatic Möbius annulenes but more or less localized in an allyl- or pentadienyl unit in the antiaromatic Hückel systems. The HOMA and NICS values are performed at BH&HLYP/6-311+G**/BH&HLYP/6-311+G**.

The exploration of the most stable isomers of both topologies of the [10]annulene dianion revealed that an aromatic mono-*trans* Möbius structure **15a** with C_2 symmetry (NICS = -11.7, HOMA = 0.88) is the global minimum. The most stable Hückel structure is the C_{2h} tetra-*trans* Hückel species **15b** with weakly anti- or nonaromatic properties (NICS = -3.72, HOMA=0.52)^{30b, 32} (see Figure 2). According to a CCSD(T) energy calculation based on a SCS-MP2 geometry the energy difference is as low as 2.23 kcal mol⁻¹, and thus **15a** is probably not long-lived enough for isolation in an experiment.

In case of the [14]annulene dianion the energy difference between the most stable Möbius and Hückel structures is even smaller as compared to the [10]annulene dianion. DFT and ab initio methods disagree which topology would be preferred (Table 1). Among the [18]annulene isomers a Hückel isomer is probably the most stable species. At the B3PW91/6-311+G** level the Hückel structure **17b** is 6.15 kcal mol⁻¹ lower in energy than the Möbius pendant **17a**.

[*n*]annulene anions

Figure 3 contains an overview of the most stable Hückel and most stable Möbius structures of the [11]-, [15]-, and [19]annulene anions. Theoretical studies on the stability and properties of the [11]- and [15]annulene anion isomers were previously published by Mauksch.¹¹


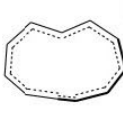



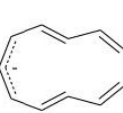



anionic [<i>n</i>]annulene	<i>n</i> = 11	<i>n</i> = 15	<i>n</i> = 19	
	 18a	 19a	 20a	
HOMA	0.89	0.76	0.79	
NICS	-18.3	-8.00	-8.32	
	 18b	 19b	 20b	 20c
HOMA	0.45	0.56	0.84	0.62
NICS	0.57	16.0	20.5	17.1
Δ <i>E</i> [kcal mol ⁻¹]	0.27	0.53	0.15	0.09

Figure 4. Relative energies of the most stable Hückel and Möbius isomer of [11]-, [15]-, and [19]annulene anions at the B3PW91/6-311+G** level of theory. The structures are two-dimensional representations of the optimized geometries (B3PW91/6-311+G**) of the most stable isomer of both topologies in each series of annulenes. The hydrogen atoms are omitted for clarity. The negative charge is almost equally delocalized in the aromatic Möbius annulenes but more or less localized in an allyl- or pentadienyl unit in the antiaromatic Hückel systems. The HOMA and NICS values are performed at BH&HLYP/6-311+G**/BH&HLYP/6-311+G**.

In agreement with previous calculations,¹¹ the most stable isomer of the [11]annulene anion with Möbius topology is a tri-*trans* aromatic C_1 structure **18a** (NICS = -18.3, HOMA = 0.89), and the most stable Hückel isomer is the weakly antiaromatic tetra-*trans* structure **18b** with C_2 symmetry (NICS = 0.57, HOMA = 0.45). Calculations of Mauksch et al. at the B3LYP/6-31G* level of theory predicted that the Möbius structure **11a** would be the global minimum.¹¹ Both structures **18a** and **18b** just differ in one dihedral angle (see Figure 3). According to our DFT calculations the energy difference between **18a** and **18b** is very small, some of the functionals are in favour of the Hückel some prefer the Möbius species. Calculations at the more reliable CCSD(T) level of theory predict the Hückel structure to be more stable by 1.51 kcal mol⁻¹. Similar to the [11]annulene anion the most stable Hückel and Möbius isomers of the [15]annulene anion are very close in energy.^{11a, 33} The theoretical results are inconsistent. Unfortunately, the systems are too large to be treated at the coupled cluster level CCSD(T). The number of conceivable isomers increases with increasing ring size. On a combinatorial basis there are 14310 *cis-trans* isomers of the [19]annulene anion. Hence, there are a number of isomers closer in energy than the error bar of simple DFT calculations. Our DFT calculations agree on the most stable Möbius isomer, however, there are two different Hückel structures competing for the most stable species. As in the previous cases the question remains open whether a Hückel or Möbius structure would be the most stable isomer.

Conclusions

Among the annulenes investigated in this study the [10]- and particularly the [14]annulene dication are the most promising candidates for the synthesis or at least trapping or spectroscopic detection of unsubstituted Möbius annulenes. Both are global minima among the conceivable monocyclic isomers. The most favourable intramolecular reaction for the decay of the dications is electrocyclic ring closure. The [10]annulene dication is predicted to cyclize in an exothermic reaction with a low barrier to a more stable dihydronaphthalene dication and thus is kinetically not stable even under stable ion conditions. The [14]annulene dication, however, is thermodynamically and kinetically stable. All bicyclic and even the tricyclic isomers with favourable ring sizes such as 5- and 6-membered rings are higher in energy than the Möbius [14]annulene dication. Provided that the energy barriers are low (which is usually the case in cationic rearrangements) a large number of potential precursors are conceivable for the generation of this interesting species which according to our calculations is strongly aromatic with 12 electrons delocalized in a 14-membered ring, thus violating the Hückel rules for aromaticity.

Table 1. Energies of the most stable Möbius structure and the most stable Hückel isomers of the charged [n]annulenes. The energies are relative to the most stable Möbius structure.

[n] ^a	c ^b	s	T ^c	BH&HLYP/ 6-311+G**	MPWB1K/ 6-311+G**	B3LYP/ 6-311+G**	B3PW91 6-311+G**	B2PLYP/ 6-311+G**	SCS-MP2/ def2-TZVP	CCSD(T) cc-pVTZ
				E _{rel} ^d		E _{rel} ^d		E _{rel} ^e	E _{rel} ^e	E _{rel} ^f
10	²⁺	1a	M	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	²⁺	1b	H	+23.70	+24.80	+24.80	+24.50	+26.40	+18.20	+21.10
10	²⁺	1c	H	+1.42 ^g	+4.46 ^g	+3.92 ^g	+4.78 ^g	+6.06 ^g	+8.18 ^g	+4.75
14		2a	M	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
14	²⁺	2b	H	+2.74	+4.69	+6.02	+5.98	+7.84	+10.80	+5.74
18^f	²⁺	3a	M	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
18^f	²⁺	3b	H	-0.98	+1.80	+2.84	+3.80	+6.62	-	-
10	²⁻	15a	M	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	²⁻	15b	H	-0.27	-0.96	+1.67	+1.42	+1.06	+5.24	+2.23
14	²⁻	16a	M	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
14	²⁻	16b	H	-3.17	+0.34	-0.01	-0.76	+2.42	+7.28	-
18^f	²⁻	17a	M	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
18^f	²⁻	17b	H	-11.90	-8.74	-7.20	-6.15	-0.06	-	-
11	¹⁻	18a	M	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
11	¹⁻	18b	H	-2.94	-1.95	-0.02	+0.27	+0.76	+1.06	-1.51
15	¹⁻	19a	M	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-
15	¹⁻	19b	H	-3.65	-0.86	-0.30	+0.53	+2.50	+4.50	-
19	¹⁻	20a	M	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-
19	¹⁻	20b	H	-4.12	-1.99	-0.56	+0.15	+3.43	-	-
19^f	¹⁻	20c	H	-4.53	-2.41	-0.55	+0.09	+3.76	-	-

^a [n] indicates the number of carbon atoms in the annulene ring. ^b c is the charge of the structure. ^c T: M = Möbius topology, H = Hückel topology. ^d E_{rel} [kcal mol⁻¹] is the relative energy with respect to the energetically most stable Möbius structure after ZPE corrections at the same level of theory. ^e E_{rel} [kcal mol⁻¹] is the relative energy with respect to the energetically most stable Möbius structure (including ZPE corrections at the B3LYP/6-311+G** level of theory). ^f E_{rel} [kcal mol⁻¹] is the relative energy at CCSD(T)/cc-pVTZ//scs-mp2/def2-TZVP level of theory relative to the most stable Möbius isomer (including ZPE corrections at the B3LYP/6-311+G** level of theory). ^g transition state according to frequency calculation. ^h The basis set 6-31G* was used for the B2PLYP level of theory (including ZPE corrections at the B3LYP/6-311+G** level of theory).

ACKNOWLEDGMENT (Word Style “TD_Acknowledgments”). The authors gratefully acknowledge financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft.

Supporting Information Available: Details of computational methods, absolute energies and cartesian coordinates is available free of charge via internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (1) Biggs, N. *Möbius and his Band: Mathematics and Astronomy in Nineteenth-Century Germany*: Fauvel, J., R. Flood, and R. Wilson, Eds. Oxford University Press: Oxford, England, 1993, Chapter 9.
- (2) Heilbronner, E. *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1923-1928.
- (3) (a) Castro, C.; Isborn, C. M.; Karney, W. L.; Mauksch, M.; Schleyer P. v. R. *Org. Lett.* **2002**, 4, 3431-3434; (b) Martin-Santamaria, S.; Lavan, B.; Rzepa, H. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **2000**, 1415-1417.
- (4) (a) Ajami, D.; Hess, K.; Köhler, F.; Näther, C.; Oeckler, O.; Simon, A.; Yamamoto, C.; Okamoto, Y.; Herges, R. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5434 – 5445; (b) Herges, R. *Chem Rev.* **2006**, 106, 4820-4842.
- (5) (a) Fowler, P. W.; Rzepa, H. S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1775-1777. (b) Rappaport, S. M.; Rzepa, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7613-7619.
- (6) (a) Tanaka, Y.; Saito, S.; Mori, S.; Aratani, N.; Shinokubo, H.; Shibata, N.; Higuchi, Y.; Yoon, Z. S.; Kim, K. S.; Noh, S. B.; Park, J. K.; Kim, D.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 681-696. (b) Park, J. K.; Yoon, Z. S.; Yoon, M.-C.; Kim, K. S.; Mori, S.; Shin, J.-Y.; Osuka, A.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1824-1825. (c) Sankar, J.; Mori, S.; Saito, S.; Rath, H.; Suzuki, M.; Inokuma, Y.; Shinokubo, H.; Kim, K. S.; Yoon, Z. S.; Shin, J.-Y.; Lim, J.; Matsuzaki, Y.; Matsushita, O.; Muranaka, A.; Kobayashi, N.; Kim, D.; Osuka, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13568-13579. (d) Saito, S.; Shin, J.-Y.; Lim, J. M.; Kim, K. S.; Kim, D.; Osuka, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9657-9660.
- (7) Ajami, D.; Oeckler, O.; Simon, A.; Herges R. *Nature*, **2003**, 426, 819-821.
- (8) Johnson, S. M.; Paul, I. C. *J. Chem. Soc. B.* **1970**, 643-649.
- (9) Braten, M. N.; Castro, C.; Herges, R.; Köhler, F.; Karney, W. L. *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 1532-1535.

- (10) (a) Pemberton, R. P.; McShane, C. M.; Castro, C.; Karney, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16692-16700 (b) Moll, J. F.; Pemberton, Ryan P.; Gutierrez, M. G.; Castro C.; Karney, W. William L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 274-275.
- (11) (a) Mauksch M. PhD. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1999; (b) Mauksch, M.; Tsogoeva, S. B. *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, *34*, 5755-5763.
- (12) (a) Mauksch M.; Gogonea V.; Jiao H.; Schleyer P. v. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2395-2397; (b) Yakali E. PhD. Dissertation, Syracuse University, 1973.
- (13) Bucher, G.; Grimme, S.; Huehnerbein, R.; Auer, A. A. Mucke, E.; Köhler, F.; Siegwarth, J. Herges, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9971-9974.
- (14) Mucke, E.-K.; Köhler, F.; Herges, R. *Org. Lett.*, **2010**, DOI: 10.1021/ol1002384.
- (15) Köhler, F. PhD. Dissertation, Institut für organische Chemie, Kiel, 2008.
- (16) (a) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 221-264. (b) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209-220.
- (17) Calculation were carried out using *Gaussian 03*, Revision B.04. Frisch M. J. *et al.*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2004**, for full citation see Supporting Information.
- (18) (a) Kang, J. K.; Musgrave, C. B. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 11040-51; (b) Senosiain, J. P.; Han, J. H.; Musgrave, C. B.; Golden D. M. *Faraday Discuss.*, **2001**, *119*, 173-189; (c) The KMLYP functional was specified by including the following keywords in the *Gaussian 03* input files: BLYP iop(3/76=1000005570) iop(3/77=0000004430) iop(3/78=0448010000).
- (19) (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377; (b) Miehlich, B.; Savin A.; Stoll H.; Preuss H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200-206.

- (20) (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5642; b) Lee, C.; Yang W.; Parr, E. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- (21) Schreiner, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4217-4219.
- (22) (a) Schreiner, P. R.; Fokin, A. A.; Pascal, Jr. R. A.; Meijere, A. d. *Org Lett*, **2006**, *8*, 3635-3638; (b) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244-13249.
- (23) (a) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664-675; (b) Becke, A. D: *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040-1046; (c) Zhao, Y., Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6908-6918; (d) Wodrich, M. D.; Corminboeuf, C.; Schleyer, P.v. R. *Org Lett.* **2006**, *8*, 3631-3634; (e) The MPWB1K functional was specified by including the following keywords in the *Gaussian 03* input files: mpwb95 iop(3/76=0560004400).
- (24) Grimme, S. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108-034116.
- (25) Grimme, S.G. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095-9102.
- (26) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem, Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- (27) (a) Bartlett, R. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1697; (b) Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479-483; (c) Scuseria, G. E., *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *176*, 27-35.
- (28) Kruszewski, J.; Krygowski, T. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *36*, 3839-3842.
- (29) Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. R. v. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318.
- (30) (a) The nucleus independent chemical shifts of **1c** is probably dominated by strong local effects The ghost atom for the NICS calculation is very close to neighboring carbon atoms (1.570 Å), this is also the

Supporting Information

Stability and Aromaticity of Charged Möbius[4n]Annulenes

E. Mucke, and R. Herges

Contents	Page
Table 1. Absolute energies E (au), and zero-point energies (ZPE) (au) of the most stable Möbius and the most stable Hückel isomer of annulene anions ([11], [15], and [19]), dications ([10], [14], and [18]) and dianions ([10], [14], and [18]) at BH&HLYP and B3LYP using the 6-311+G** basis set. Vibrational analyses at the same level confirmed the structures to be minima, except 1c which turned out to be a transition state. The structures were also calculated at B2PLYP/6-311+G** and SCS-MP2/def2-TZVP. CCSD(T) single-point calculation were carried out for the SCS-MP2/def2-TZVP optimized structures for $n = 10, 11, 13, 14$.	4
Table 2. Absolute energies E (au), and zero-point energies (ZPE) (au) of the most stable Möbius and the most stable Hückel isomer of annulene anions ([11], [15], and [19]), dications ([10], [14], and [18]) and dianions ([10], [14], and [18]) at MPWB1K and B3PW91 using the 6-311+G** basis set. Vibrational analyses at the same level confirmed the structures to be minima, except 1c which is a transition state.	5
Table 3. The HOMA and NICS values were computed at BH&HLYP/6-311+G**//BH&HLYP/6-311+G** of each structure. ϕ_{\max} (maximum deviation of dihedral angles from planarity in °) is given for each structure at several levels of theory.	5
Figure 1. Geometries of the most stable Möbius structure 1a (C_2), the Hückel isomer 1b (C_s), the transition state 1c (D_2) and the Hückel species 1d of the [10]annulene dication. C–C bond lengths are given in Å for different levels of theory. The binary numbers indicate the <i>cis</i> (0), <i>trans</i> (1) configuration of each bond in each structure	6
Figure 2. Geometries of the most stable Möbius structure 2a (C_2), the most stable Hückel isomer 2b (C_{2h}) of the [14]annulene dication. C–C bond lengths are given in Å for different levels of theory. The binary numbers indicate the <i>cis</i> (0), <i>trans</i> (1) configuration of each bond in each structure.	7
Figure 3. Geometries of the most stable Möbius structure 3a (C_2), the most stable Hückel isomer 3b (C_1) of the [18]annulene dication. C–C bond lengths are given in Å for different levels of theory. The binary numbers indicate the <i>cis</i> (0), <i>trans</i> (1) configuration of each bond in each structure.	7
Figure 4. Geometries of the most stable Möbius structure 15a (C_2), the most stable Hückel isomer 15b (C_{2h}) of the [10]annulene dianion. C–C bond lengths are given in Å for different levels of theory. The binary numbers indicate the <i>cis</i> (0), <i>trans</i> (1) configuration of each bond in each structure.	8
Figure 5. Geometries of the most stable Möbius structure 16a (C_1) and the Hückel isomer 16b (C_s) of the [14]annulene dianion. C–C bond lengths are given in Å for	1

different levels of theory. The binary numbers indicate the <i>cis</i> (0), <i>trans</i> (1) configuration of each bond in each structure	9
Figure 6. Geometries of the most stable Möbius structure 17a (C_1) and the Hückel isomer 17b (C_{2v}) of the [18]annulene dianion. C–C bond lengths are given in Å for different levels of theory. The binary numbers indicate the <i>cis</i> (0), <i>trans</i> (1) configuration of each bond in each structure	9
Figure 7. Geometries of the most stable Möbius structure 18a (C_1), the most stable Hückel isomer 18b (C_2) of the [11]annulene anion. C–C bond lengths are given in Å for different levels of theory. The binary numbers indicate the <i>cis</i> (0), <i>trans</i> (1) configuration of each bond in each structure.	10
Figure 8. Geometries of the most stable Möbzizus structure 19a (C_2), the most stable Hückel isomer 19b (C_s) of the [15]annulene anion. C–C bond lengths are given in Å for different levels of theory. The binary numbers indicate the <i>cis</i> (0), <i>trans</i> (1) configuration of each bond in each structure.	10
Figure 9. Geometries of the most stable Möbius structure 20a (C_2) and the most stable Hückel isomers 20b (C_s) and 20c (C_s) of the [19]annulene anion. C–C bond lengths are given in Å for different levels of theory. The binary numbers indicate the <i>cis</i> (0), <i>trans</i> (1) configuration of each bond in each structure	11
Table 4. Cartesian coordinates (in Å) of the Möbius 1a and Hückel isomers 1b of the [10]annulene dication at the B3LYP/6-311+G** level of theory.	12
Table 5. Cartesian coordinates (in Å) of the Möbius 2a and Hückel isomers 2b of the [14]annulene dication at the B3LYP/6-311+G** level of theory.	13
Table 6. Cartesian coordinates (in Å) of the Hückel 3a and Möbius isomers 3b of the [18]annulene dication at the B3LYP/6-311+G** level of theory.	14
Table 7. Cartesian coordinates (in Å) of the Möbius 15a and Hückel isomers 15b of the [10]annulene dianion at the B3LYP/6-311+G** level of theory.	16
Table 8. Cartesian coordinates (in Å) of the Möbius 16a and Hückel isomers 17b of the [14]annulene dianion at the B3LYP/6-311+G** level of theory.	17
Table 9. Cartesian coordinates (in Å) of the Möbius 17a and Hückel isomers 17b of the [18]annulene dianion at the B3LYP/6-311+G** level of theory.	18
Table 10. Cartesian coordinates (in Å) of the Möbius 18a and Hückel isomers 18b of the [11]annulene dianion at the B3LYP/6-311+G** level of theory.	19
Table 11. Cartesian coordinates (in Å) of the Möbius 19a and Hückel isomers 19b of the [15]annulene anion at the B3LYP/6-311+G** level of theory.	20
Table 12. Cartesian coordinates (in Å) of the Möbius 20a and the Hückel isomers 20b and 20c of the [19]annulene anion at the B3LYP/6-311+G** level of theory.	21
Complete citation for reference 17	

Table 1. Absolute energies E (au), and zero-point energies (ZPE) (au) of the most stable Möbius and the most stable Hückel isomer of annulene anions ([11], [15], and [19]), dications ([10], [14], and [18]) and dianions ([10], [14], and [18]) at BH&HLYP and B3LYP using the 6-311+G** basis set. Vibrational analyses at the same level confirmed the structures to be minima, except **1c** which turned out to be a transition state. The structures were also calculated at B2PLYP/6-311+G** and SCS-MP2/def2-TZVP. CCSD(T) single-point calculation were carried out for the SCS-MP2/def2-TZVP optimized structures for $n = 10, 11, 13, 14$.

[n]	c	t	s	BH&HLYP/ 6-311+G** E	ZPE	B3LYP/ 6-311+G** E	ZPE	B2PLYP/ 6-311+G** E	SCS-MP2/ def2-TZVP E	CCSD(T)/ cc-pVTZ
10	²⁺	M	1a	-385.935665	0.171259	-386.198964	0.165560	-386.003799237	-385.518102764	-385.5236894
10	²⁺	H	1c	-385.897859	0.169375	-386.159459	0.162996	-385.959235813	-385.473575627	-385.4799463
10	²⁺	H	1b	-385.933401	0.170016	-386.192722	0.164128	-385.992717439	-385.503628099	-385.5146895
10	²⁻	M	15a	-386.514498	0.162837	-386.806380	0.156802	-386.587415424	-386.087619808	-386.0946224
10	²⁻	H	15b	-386.514932	0.164375	-386.803721	0.157776	-386.586693437	-386.080243294	-386.0920417
11	¹⁻	M	18a	-425.342233	0.185666	-425.650508	0.179194	-425.422189	-424.883903	-424.896626
11	¹⁻	H	18b	-425.346914	0.186102	-425.650537	0.179293	-425.421083	-424.88232	-424.899135
14	²⁺	M	2a	-540.697929	0.242082	-541.070221	0.234382	-540.798634574	-540.118757939	-540.126243
14	²⁺	H	2b	-540.693559	0.242601	-541.060623	0.234239	-540.786004	-540.101415946	-540.117608
14	²⁻	M	16a	-541.262681	0.233254	-541.662134	0.225056	-541.3662934	-540.6768418	
14	²⁻	H	16b	-541.267735	0.234066	-541.662114	0.225298	-541.3626776	-540.6654883	
15	¹⁻	M	19a	-580.053625	0.255424	-580.469286	0.246464	-580.1613432	-579.428758	
15	¹⁻	H	19b	-580.059444	0.255872	-580.469765	0.246644	-580.1575327	-579.421763	
basis set				6-31G*						
18	²⁺	M	3a	-695.427696	0.312226	-695.904179	0.301248	-695.235334361		
18	²⁺	H	3b	-695.429261	0.312193	-695.908700	0.301743	-695.225280117	-	-
18	²⁻	M	17a	-695.992510	0.302623	-696.501686	0.292162	-695.734052766	-	-
18	²⁻	H	17b	-696.011479	0.303042	-696.513163	0.291890	-695.733884201	-	-
19	¹⁻	M	20a	-734.748886	0.324606	-735.275059	0.313188	-734.504014530	-	-
19	¹⁻	H	20b	-734.755457	0.324259	-735.275948	0.312412	-734.497768744	-	-
19	¹⁻	H	20c	-734.756103	0.324059	-735.275933	0.312151	-734.496977649	-	-

Table 2. Absolute energies E (au), and zero-point energies (ZPE) (au) of the most stable Möbius and the most stable Hückel isomer of annulene anions ([11], [15], and [19]), dications ([10], [14], and [18]) and dianions ([10], [14], and [18]) at MPWB1K and B3PW91 using the 6-311+G** basis set. Vibrational analyses at the same level confirmed the structures to be minima, except **1c** which is a transition state.

rs	c ^a	t ^b	s	MPWB1K / 6-311+G** E	ZPE	B3PW91/ 6-311+G** E	ZPE
10	2+	M	1a	-385.965513	0.169971	-386.036718	0.165731
10	2+	H	1b	-385.925982	0.167464	-385.997700	0.163029
10	2+	H	1c	-385.958398	0.168245	-386.029105	0.164161
10	2-	M	15a	-386.554683	0.161646	-386.644842	0.157241
10	2-	H	15b	-386.556217	0.162799	-386.642581	0.158068
11	1-	M	18a	-425.383578	0.18402	-425.475153	0.179536
11	1-	H	18b	-425.386693	0.18461	-425.47473	0.179587
14	2+	M	2a	-540.740775	0.240962	-540.842485	0.234581
14	2+	H	2b	-540.733308	0.241131	-540.832954	0.234369
14	2-	M	16a	-541.317991	0.232323	-541.436609	0.225624
14	2-	H	16b	-541.317454	0.231311	-541.437299	0.22556
15	1-	M	19a	-580.107460	0.253095	-580.228377	0.246738
15	1-	H	19b	-580.108835	0.253423	-580.22753	0.246782
18	2+	M	3a	-695.478086	0.309373	-695.614534	0.301969
18	2+	H	3b	-695.475211	0.3094	-695.608479	0.301423
18	2-	M	17a	-696.058194	0.300208	-696.211659	0.292724
18	2-	H	17b	-696.072124	0.299909	-696.221459	0.292417
19	1-	M	20a	-734.812633	0.318993	-734.969036	0.313698
19	1-	H	20b	-734.815803	0.318467	-734.968795	0.312625
19	1-	H	20c	-734.816466	0.318747	-734.968895	0.312606

Table 3. The HOMA and NICS values were computed at BH&HLYP/6-311+G**//BH&HLYP/6-311+G** of each structure. ϕ_{\max} (maximum deviation of dihedral angles from planarity in °) is given for each structure at several levels of theory.

rs	c ^a	t ^b	s	ϕ_{\max} BH&HLYP	ϕ_{\max} MPWB1K	ϕ_{\max} B3LYP	ϕ_{\max} B3PW91	ϕ_{\max} B2PLYP	ϕ_{\max} SCS- MP2	HOMA BH&HLYP	NICS BH&HLYP
10	2+	M	1a	65.9	63.7	63.5	80.5	61.9	59.1	0.86	-11.9
10	2+	H	1b	70.7	70.8	71.9	71.8	73.2	70.9	0.39	-0.36
10	2+	H	1c	81.5	78.7	81.4	63.6	80.3	83.2	0.48	0.48
10	2-	M	15a	41.0	44.4	41.9	39.4	42.5	41.5	0.88	-11.7
10	2-	H	15b	48.9	48.4	48.1	47.6	47.0	47.12	0.52	-3.72
11	1-	M	18a	45.0	44.4	42.4	45.2	43.1	45.1	0.89	-18.3
11	1-	H	18b	42.2	41.4	41.4	40.6	41.01	40.6	0.45	0.57
14	2+	M	2a	37.9	35.1	38.1	37.3	36.8	35.9	0.98	-15.6
14	2+	H	2b	39.9	38.1	37.0	36.0	35.6	35.8	0.68	3.40
14	2-	M	16a	32.2	38.5	31.2	39.9	32.4	31.6	0.92	-12.9
14	2-	H	16b	39.6	33.6	40.3	30.8	40.3	39.6	0.64	17.0
15		M	19a	38.7	37.7	31.7	35.4	29.5	31.7	0.76	-8.00
15		H	19b	23.2	24.8	21.5	21.5	21.8	23.5	0.56	16.0
18	2+	M	3a	28.2	42.1	24.8	40.6	25.4	-	0.83	-8.36
18	2+	H	3b	45.4	29.2	40.7	25.8	37.7	-	0.66	17.8
18	2-	M	17a	32.2	31.3	33.4	33.1	32.5	-	0.90	-10.2
18	2-	H	17b	0.08	0.02	0.03	0.02	0.03	-	0.70	17.6
19	1-	M	20a	36.5	31.0	31.4	31.0	28.7	-	0.79	-8.32
19	1-	H	20b	13.2	8.2	9.07	8.2	10.8	-	0.84	20.5
19	1-	H	20c	16.7	12.2	11.8	12.2	14.3	-	0.62	17.1

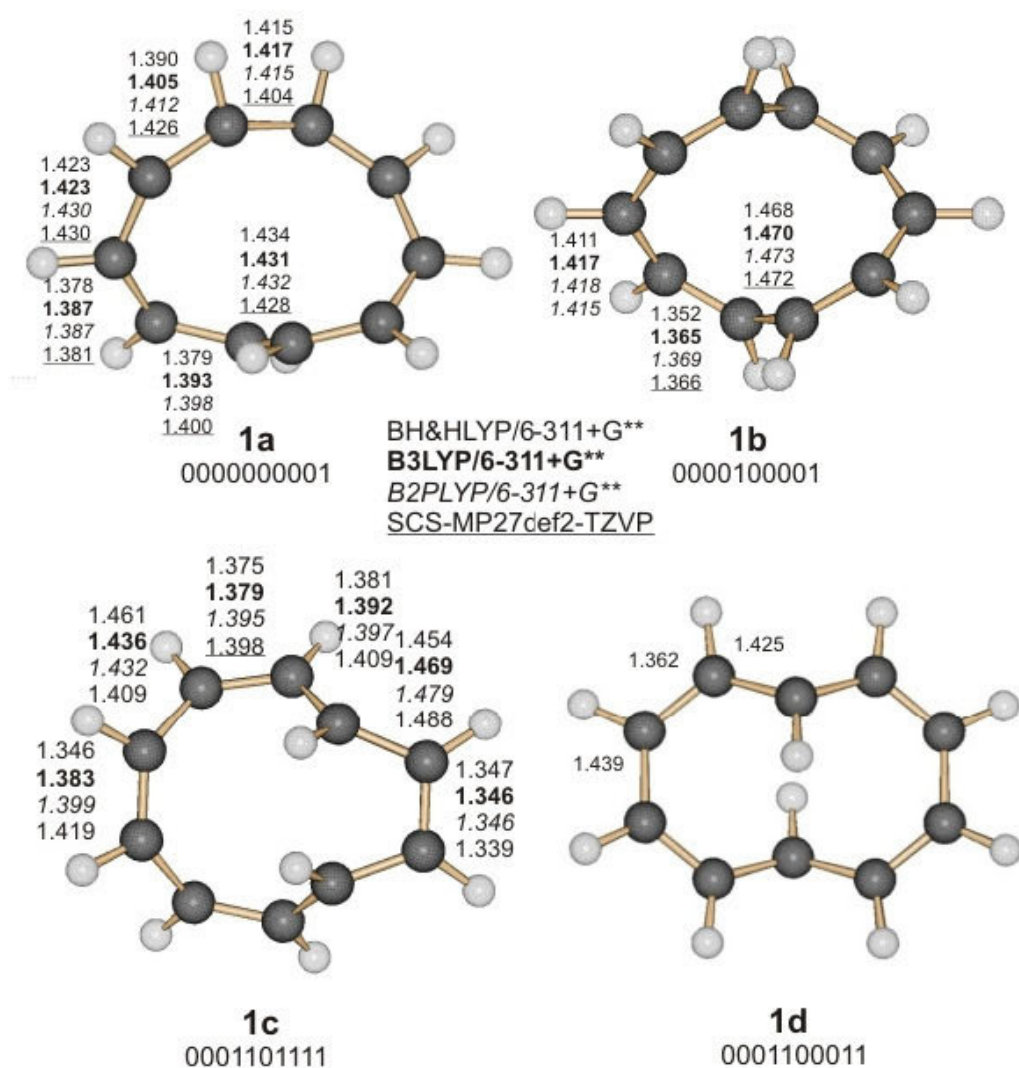


Figure 1. Geometries of the most stable Möbius structure **1a** (C_2), the Hückel isomer **1b** (C_3), the transition state **1c** (D_2) and the Hückel species **1d** of the [10]annulene dication. C–C bond lengths are given in Å for different levels of theory. The binary numbers indicate the *cis* (0), *trans* (1) configuration of each bond in each structure

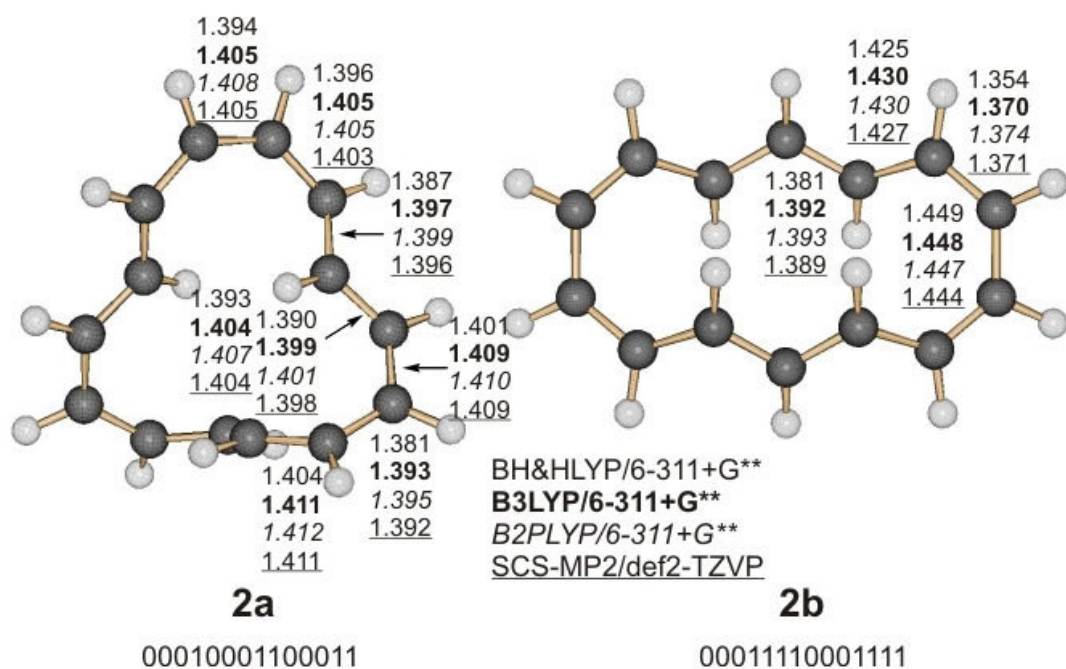


Figure 2. Geometries of the most stable Möbius structure **2a** (C_2), the most stable Hückel isomer **2b** (C_{2h}) of the [14]annulene dication. C-C bond lengths are given in Å for different levels of theory. The binary numbers indicate the *cis* (0), *trans* (1) configuration of each bond in each structure.

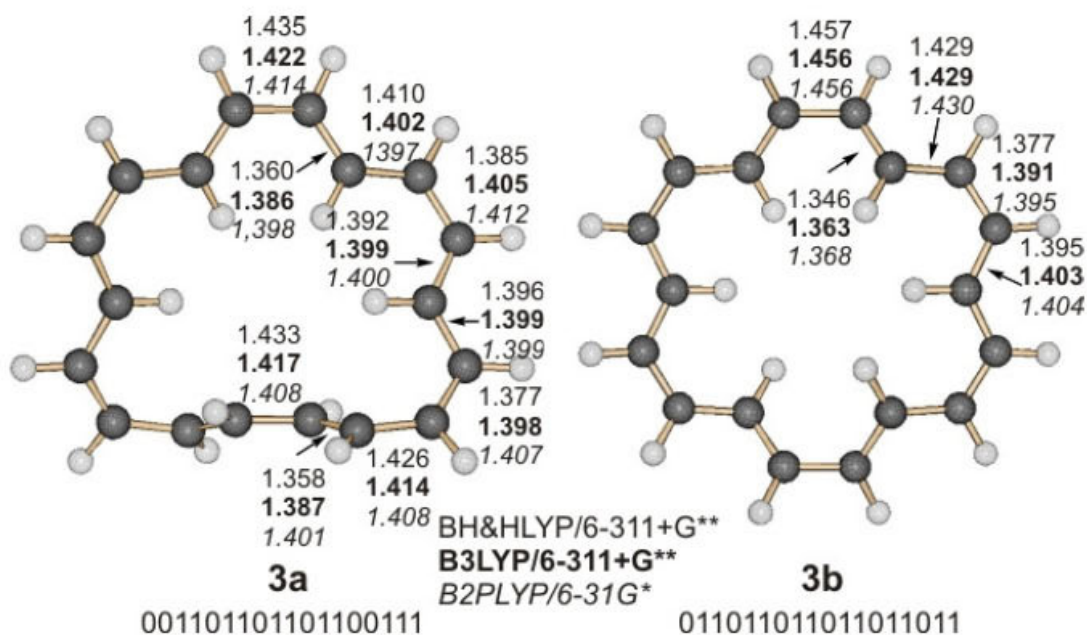


Figure 3. Geometries of the most stable Möbius structure **3a** (C_2), the most stable Hückel isomer **3b** (C_1) of the [18]annulene dication. C-C bond lengths are given in Å for different levels of theory. The binary numbers indicate the *cis* (0), *trans* (1) configuration of each bond in each structure.

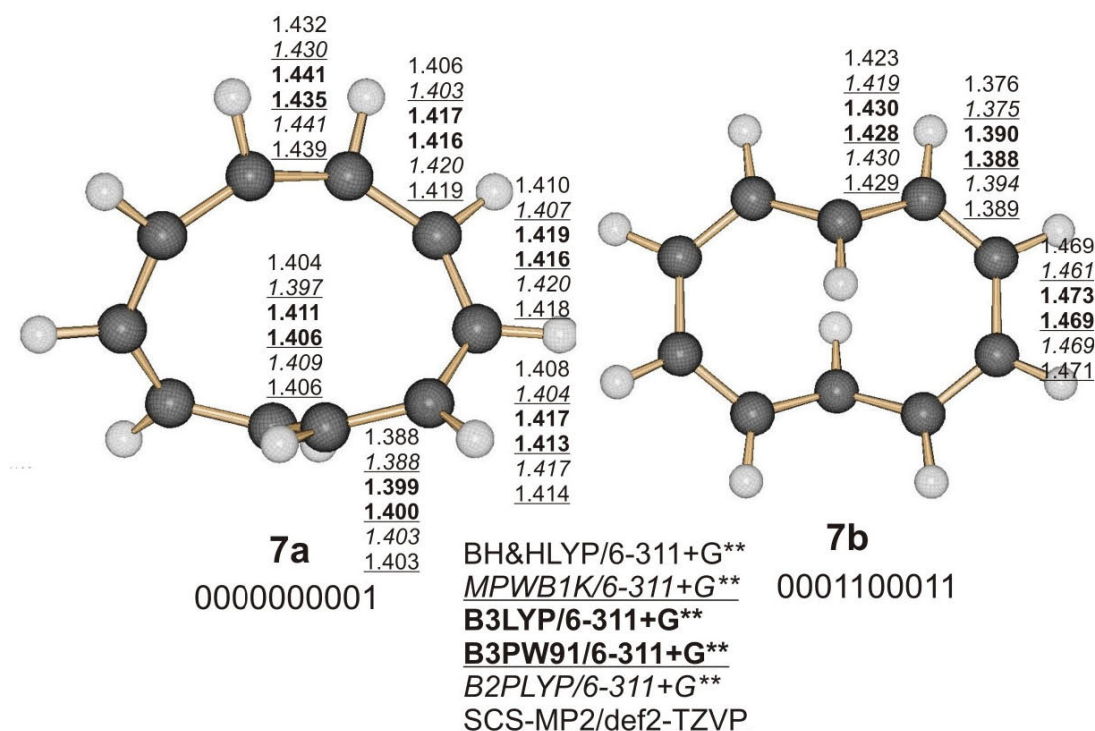


Figure 4. Geometries of the most stable Möbius structure **15a** (C_2), the most stable Hückel isomer **15b** (C_{2h}) of the [10]annulene dianion. C–C bond lengths are given in Å for different levels of theory. The binary numbers indicate the *cis* (0), *trans* (1) configuration of each bond in each structure

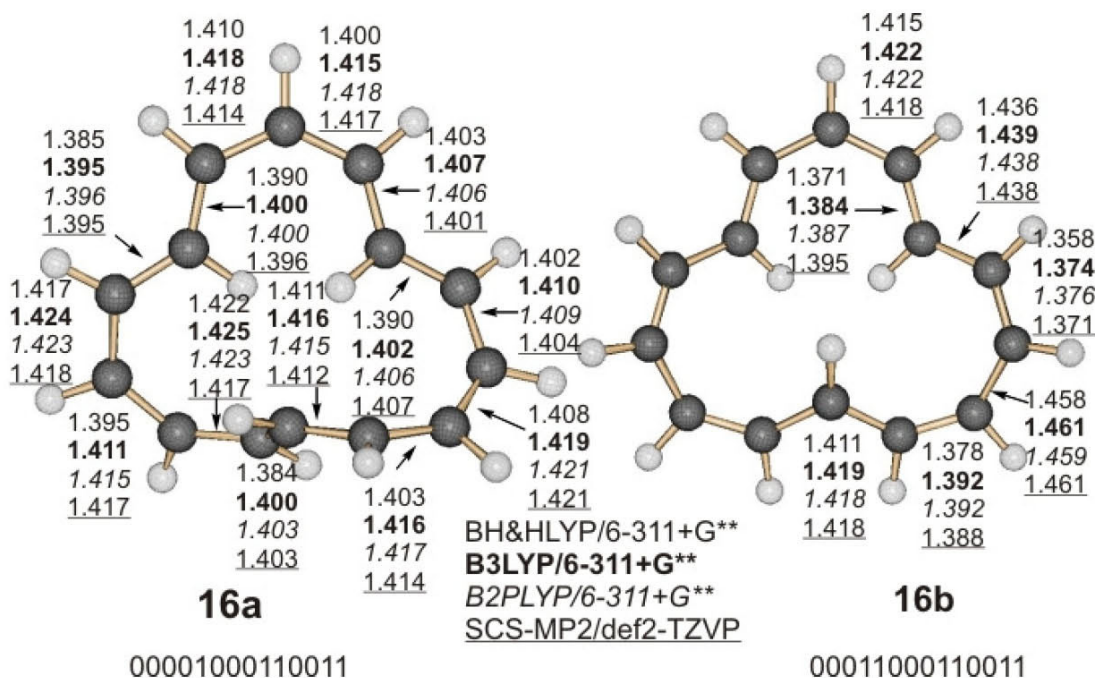


Figure 5. Geometries of the most stable Möbius structure **16a** (C_1) and the Hückel isomer **16b** (C_s) of the [14]annulene dianion. C–C bond lengths are given in Å for different levels of

theory. The binary numbers indicate the *cis* (0), *trans* (1) configuration of each bond in each structure

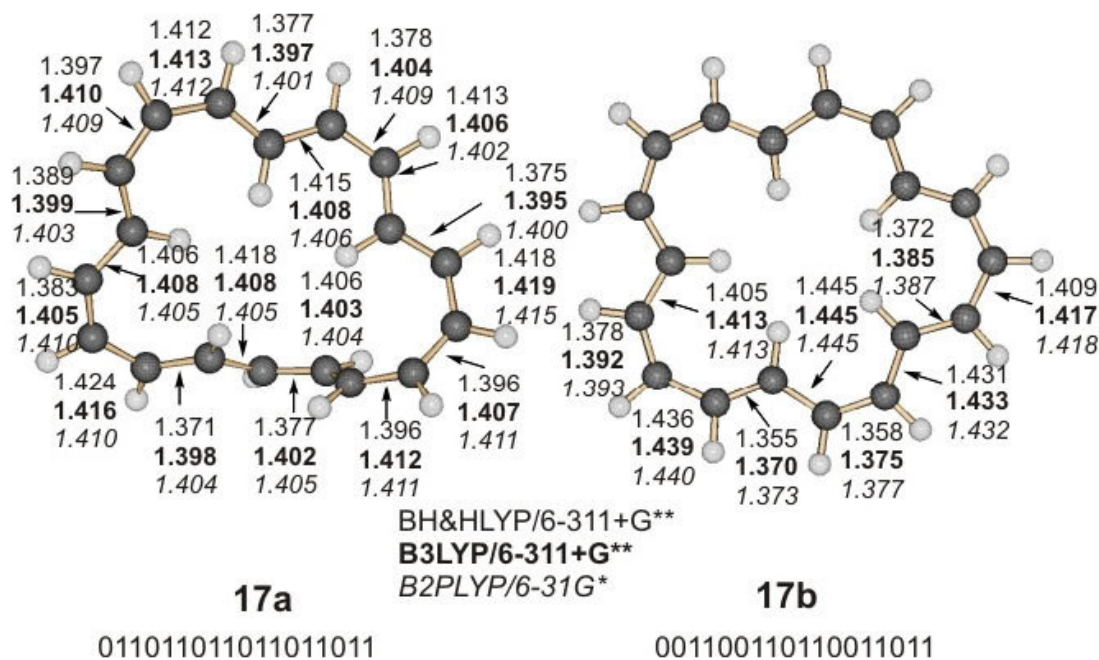


Figure 6. Geometries of the most stable Möbius structure **17a** (C_1), the most stable Hückel isomer **17b** (C_{2v}) of the [18]annulene dianion. C–C bond lengths are given in Å for different levels of theory. The binary numbers indicate the *cis* (0), *trans* (1) configuration of each bond in each structure.

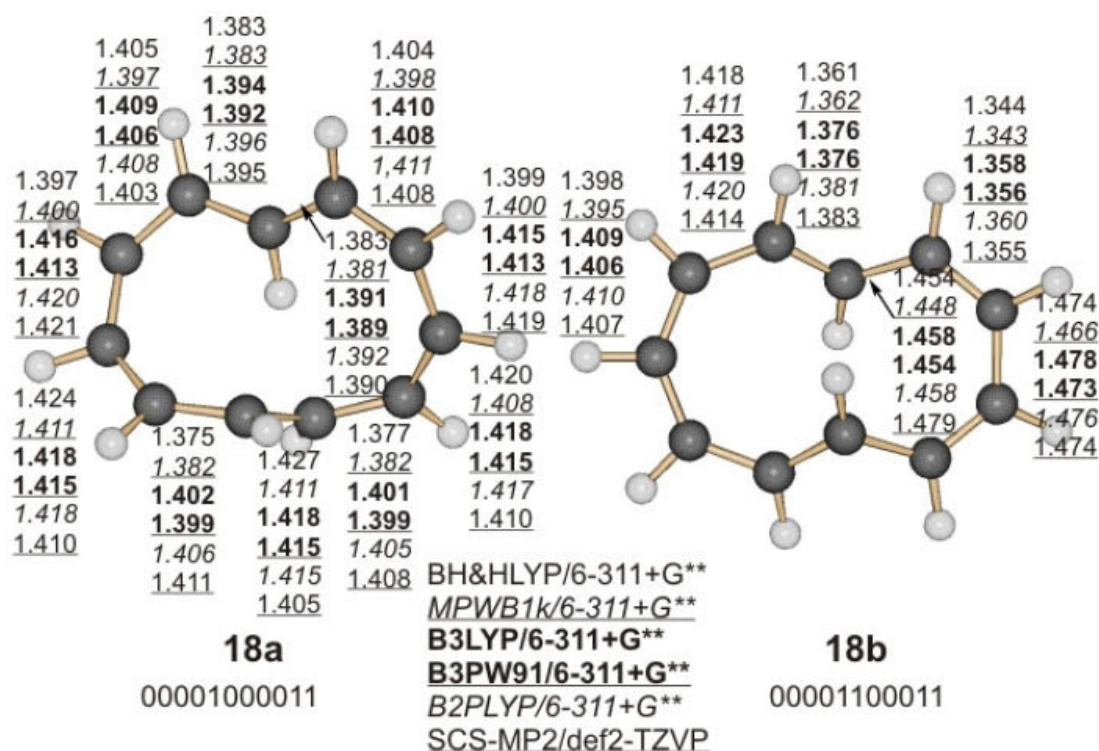


Figure 7. Geometries of the most stable Möbius structure **18a** (C_1), the most stable Hückel isomer **18b** (C_2) of the [11]annulene anion. C-C bond lengths are given in Å for different levels of theory. The binary numbers indicate the *cis* (0), *trans* (1) configuration of each bond in each structure.

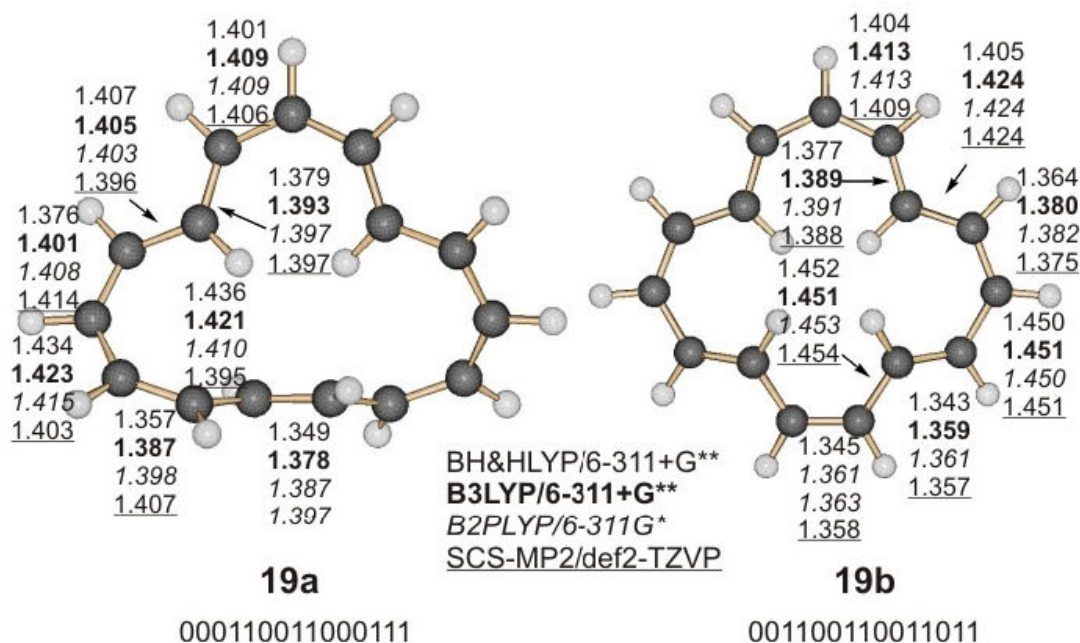


Figure 8. Geometries of the most stable Möbius structure **19a** (C_2), the most stable Hückel isomer **19b** (C_3) of the [15]annulene anion. C-C bond lengths are given in Å for different

levels of theory. The binary numbers indicate the *cis* (0), *trans* (1) configuration of each bond in each structure.

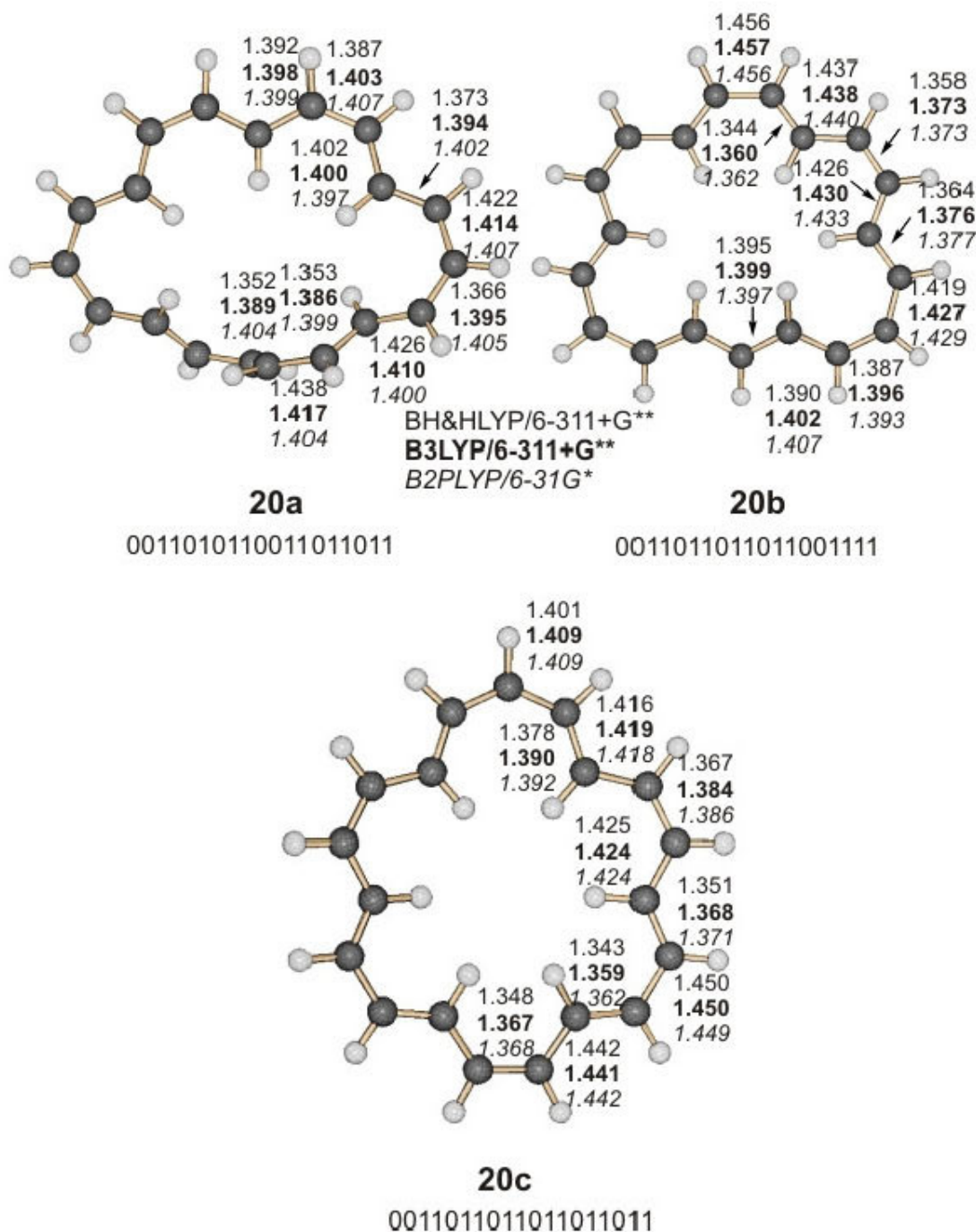


Figure 9. Geometries of the most stable Möbius structure **20a** (C_2) and the most stable Hückel isomers **20b** (C_s) and **20c** (C_s) of the [19]annulene anion. C–C bond lengths are given in Å for different levels of theory. The binary numbers indicate the *cis* (0), *trans* (1) configuration of each bond in each structure.

Table 4. Cartesian coordinates (in Å) of the Möbius **1a** and Hückel isomers **1b** of the [10]annulene dication at the B3LYP/6-311+G** level of theory.

Möbius 1a C_2 sym

C	-0.67012	-0.25039	-1.34685
C	0.67012	0.25039	-1.34685
C	0.98998	1.57298	-1.04991
C	0.19483	2.26695	-0.15028
C	-0.67012	1.68448	0.82465
C	-0.43365	0.56018	1.63422
C	0.43365	-0.56018	1.63422
C	0.67012	-1.68448	0.82465
C	-0.19483	-2.26695	-0.15028
C	-0.98998	-1.57298	-1.04991
H	-1.44567	0.40056	-1.75022
H	1.44567	-0.40056	-1.75022
H	1.87479	2.03913	-1.47657
H	0.28711	3.35186	-0.09450
H	-1.41156	2.36727	1.23446
H	-0.90321	0.67865	2.61583
H	0.90321	-0.67865	2.61583
H	1.41156	-2.36727	1.23446
H	-0.28711	-3.35186	-0.09450
H	-1.87479	-2.03913	-1.47657

Hückel 1c D_2 sym

C	-0.59812600	1.62949800	-0.42723400
C	0.59812600	1.62949800	0.42723400
C	0.85864700	0.95133000	1.58274300
C	0.00000000	0.00000000	2.18750900
C	-0.85864700	-0.95133000	1.58274300
C	-0.59812600	-1.62949800	0.42723400
C	0.59812600	-1.62949800	-0.42723400
C	0.85864700	-0.95133000	-1.58274300
C	0.00000000	0.00000000	-2.18750900
C	-0.85864700	0.95133000	-1.58274300
H	-1.27325600	2.45777500	-0.18792100
H	1.27325600	2.45777500	0.18792100
H	1.69028700	1.30679100	2.18668600
H	0.00000000	0.00000000	3.27956900
H	-1.69028700	-1.30679100	2.18668600
H	-1.27325600	-2.45777500	0.18792100
H	1.27325600	-2.45777500	-0.18792100
H	1.69028700	-1.30679100	-2.18668600
H	0.00000000	0.00000000	-3.27956900
H	-1.69028700	1.30679100	-2.18668600

Hückel 1b C_s symm

C	-0.38148200	0.98516500	1.17347500
C	-0.10979800	2.34046900	0.67570800
C	-0.10979800	2.34046900	-0.67570800
C	-0.38148200	0.98516500	-1.17347500
C	0.49543200	0.09534300	-1.78467400
C	0.35516000	-1.28047500	-1.65606600
C	-0.40459500	-2.04279400	-0.68859300
C	-0.40459500	-2.04279400	0.68859300
C	0.35516000	-1.28047500	1.65606600
C	0.49543200	0.09534300	1.78467400
H	-1.38894200	0.61159300	0.98568400
H	0.24057500	3.16285000	1.29483300
H	0.24057500	3.16285000	-1.29483300
H	-1.38894200	0.61159300	-0.98568400
H	1.34168100	0.47290200	-2.35794200
H	0.93854500	-1.90169700	-2.33930700
H	-0.86016800	-2.93190200	-1.12901600
H	-0.86016800	-2.93190200	1.12901600
H	0.93854500	-1.90169700	2.33930700
H	1.34168100	0.47290200	2.35794200

Table 5. Cartesian coordinates (in Å) of the Möbius **2a** and Hückel isomers **2b** of the [14]annulene dication at the B3LYP/6-311+G** level of theory.

Möbius **2a** C_2 sym

C	1.11873900	2.43090100	-1.44184400
C	0.41727900	2.53598900	-0.22484700
C	0.41727900	1.52001600	0.73678500
C	-0.21574800	1.63105700	1.97666900
C	-0.19188500	0.67593500	3.00639300
C	0.19188500	-0.67593500	3.00639300
C	0.21574800	-1.63105700	1.97666900
C	-0.41727900	-1.52001600	0.73678500
C	-0.41727900	-2.53598900	-0.22484700
C	-1.11873900	-2.43090100	-1.44184400
C	-1.44432200	-1.22852000	-2.06457200
C	-0.70109900	-0.03139700	-1.99298400
C	0.70109900	0.03139700	-1.99298400
C	1.44432200	1.22852000	-2.06457200
H	1.50067500	3.35281200	-1.87701100
H	-0.00830900	3.50185800	0.03813000
H	1.03150200	0.64799900	0.54538600
H	-0.68957800	2.57930700	2.21847200
H	-0.46443400	1.06077000	3.98711200
H	0.46443400	-1.06077000	3.98711200
H	0.68957800	-2.57930700	2.21847200
H	-1.03150200	-0.64799900	0.54538600
H	0.00830900	-3.50185800	0.03813000
H	-1.50067500	-3.35281200	-1.87701100
H	-2.33591200	-1.21125800	-2.69036900
H	-1.24202800	0.89001500	-2.19532500
H	1.24202800	-0.89001500	-2.19532500
H	2.33591200	1.21125800	-2.69036900

Hückel **2b** C_{2h} sym

C	-3.47325800	-0.69162000	0.21457700
C	-2.44972500	-1.59883400	0.13703200
C	-1.19562800	-1.35570100	-0.50480500
C	-0.00001300	-1.95451800	-0.11940100
C	1.19560800	-1.35570800	-0.50480100
C	2.44970200	-1.59885400	0.13703500
C	3.47324800	-0.69165500	0.21457000
C	3.47325800	0.69162000	-0.21457700
C	2.44972500	1.59883400	-0.13703200
C	1.19562800	1.35570100	0.50480500
C	0.00001300	1.95451800	0.11940100
C	-1.19560800	1.35570800	0.50480100
C	-2.44970200	1.59885400	-0.13703500
C	-3.47324800	0.69165500	-0.21457000
H	-4.41202400	-1.03955800	0.64229700
H	-2.59036000	-2.56261500	0.62045000
H	-1.16240100	-0.61044500	-1.29525000
H	-0.00001500	-2.72932500	0.64207100
H	1.16238900	-0.61045300	-1.29524800
H	2.59032300	-2.56263500	0.62045900
H	4.41201200	-1.03960300	0.64228800
H	4.41202400	1.03955800	-0.64229700
H	2.59036000	2.56261500	-0.62045000
H	1.16240100	0.61044500	1.29525000
H	0.00001500	2.72932500	-0.64207100
H	-1.16238900	0.61045300	1.29524800
H	-2.59032300	2.56263500	-0.62045900
H	-4.41201200	1.03960300	-0.64228800

Table 6. Cartesian coordinates (in Å) of the Möbius **3a** and Hückel isomers **3b** of the [18]annulene dication at the B3LYP/6-311+G** level of theory.

Möbius **3a** C_2 sym

C	2.94112900	-0.18223700	-0.11259400
C	3.63336200	-1.36501600	0.17007500
C	3.01430500	-2.43019200	0.83096800
C	1.62115300	-2.65359700	0.92954400
C	0.70245400	-2.46854400	-0.09318600
C	-0.70245400	-2.46854200	0.09318500
C	-1.62115300	-2.65359100	-0.92954500
C	-3.01430700	-2.43019200	-0.83096200
C	-3.63336600	-1.36501400	-0.17007600
C	-2.94113200	-0.18223200	0.11259200
C	-3.49688300	1.01759500	0.56846000
C	-2.78750200	2.22943800	0.60794400
C	-1.44193600	2.34962800	0.23414900
C	-0.68662700	3.51053700	0.18450000
C	0.68663300	3.51053800	-0.18449400
C	1.44193700	2.34962800	-0.23415700
C	2.78750500	2.22943600	-0.60794300
C	3.49688200	1.01759200	-0.56846300
H	1.89883800	-0.17823700	0.17574900

Ergebnisse und Diskussion

H	4.71298000	-1.38866300	0.05395800
H	3.65886400	-3.09207300	1.40609900
H	1.26503000	-3.09355200	1.85997800
H	1.07929200	-2.35183100	-1.10672300
H	-1.07929100	-2.35183100	1.10672300
H	-1.26503100	-3.09353700	-1.85998300
H	-3.65886500	-3.09208200	-1.40608300
H	-4.71298300	-1.38866000	-0.05396200
H	-1.89884000	-0.17823500	-0.17574900
H	-4.54083500	1.03211200	0.86586800
H	-3.32121500	3.11756500	0.93362600
H	-0.94830700	1.44300800	-0.08623100
H	-1.15786400	4.46596600	0.39550100
H	1.15787100	4.46596900	-0.39547800
H	0.94830000	1.44300400	0.08620400
H	3.32122500	3.11756400	-0.93361400
H	4.54083400	1.03210500	-0.86587000

Hückel 3b C_1 sym

C	-0.72772200	-3.65676100	0.04721100
C	-1.47312700	-2.53314600	-0.14978500
C	-2.88878100	-2.44018300	0.02117200
C	-3.62152500	-1.25745600	0.01912400
C	-3.01039900	0.00083800	-0.08259900
C	-3.62077500	1.25949900	0.01912200
C	-2.88734100	2.44179500	0.02117600
C	-1.47161500	2.53392600	-0.14964000
C	-0.72560100	3.65717400	0.04714600
C	0.72772200	3.65676200	-0.04720800
C	1.47312600	2.53314600	0.14978900
C	2.88877900	2.44018300	-0.02116800
C	3.62152400	1.25745500	-0.01912500
C	3.01039900	-0.00083800	0.08259800
C	3.62077500	-1.25950000	-0.01912600
C	2.88734300	-2.44179500	-0.02118000
C	1.47161600	-2.53392700	0.14964400
C	0.72560100	-3.65717200	-0.04715000
H	-1.21428900	-4.60253600	0.27045100
H	-0.94637600	-1.63911600	-0.45877400
H	-3.43254600	-3.36587800	0.19153500
H	-4.69589300	-1.31626400	0.15631600
H	-1.93668200	0.00051000	-0.21128500
H	-4.69511400	1.31894400	0.15625900
H	-3.43058600	3.36781900	0.19141800
H	-0.94533200	1.63953100	-0.45836600
H	-1.21165500	4.60326600	0.27015400
H	1.21429100	4.60253700	-0.27044500
H	0.94637400	1.63911600	0.45877600
H	3.43254600	3.36587900	-0.19152900
H	4.69589100	1.31626400	-0.15632100
H	1.93668200	-0.00051300	0.21128800
H	4.69511400	-1.31894300	-0.15626700
H	3.43058600	-3.36781900	-0.19142600
H	0.94533600	-1.63953400	0.45838100
H	1.21165400	-4.60326200	-0.27017100

Table 7. Cartesian coordinates (in Å) of the Möbius **15a** and Hückel isomers **15b** of the [10]annulene dianion at the B3LYP/6-311+G** level of theory.

Möbius 15a C_2 sym

C	-0.64917800	-0.27648800	-1.54309500
C	0.64917800	0.27648800	-1.54309500
C	0.93533500	1.60367100	-1.20401800
C	0.22395000	2.32315200	-0.21253200
C	-0.29224700	1.86179600	1.02642700
C	-0.22395000	0.68464400	1.81260200
C	0.22395000	-0.68464400	1.81260200
C	0.29224700	-1.86179600	1.02642700
C	-0.22395000	-2.32315200	-0.21253200
C	-0.93533500	-1.60367100	-1.20401800
H	-1.46884300	0.41562200	-1.77986500
H	1.46884300	-0.41562200	-1.77986500
H	1.79826500	2.10641300	-1.67114400
H	0.25157100	3.41951200	-0.28166000
H	-0.72193200	2.68567300	1.60786900
H	-0.47180300	0.95512100	2.84849600
H	0.47180300	-0.95512100	2.84849600
H	0.72193200	-2.68567300	1.60786900
H	-0.25157100	-3.41951200	-0.28166000
H	-1.79826500	-2.10641300	-1.67114400

Hückel 15b C_{2h} sym

C	-0.11031900	1.59145500	1.25886400
C	0.11031900	0.72806500	2.32568600
C	-0.11031900	-0.72806500	2.32568600
C	0.11031900	-1.59145500	1.25886400
C	0.67909400	-1.22116300	0.00000000
C	0.11031900	-1.59145500	-1.25886400
C	-0.11031900	-0.72806500	-2.32568600
C	0.11031900	0.72806500	-2.32568600
C	-0.11031900	1.59145500	-1.25886400
C	-0.67909400	1.22116300	0.00000000
H	0.26416500	2.61904100	1.37772900
H	0.45815500	1.17322800	3.26388200
H	-0.45815500	-1.17322800	3.26388200
H	-0.26416500	-2.61904100	1.37772900
H	1.15898300	-0.25355000	0.00000000
H	-0.26416500	-2.61904100	-1.37772900
H	-0.45815500	-1.17322800	-3.26388200
H	0.45815500	1.17322800	-3.26388200
H	0.26416500	2.61904100	-1.37772900
H	-1.15898300	0.25355000	0.00000000

Table 8. Cartesian coordinates (in Å) of the Möbius **16a** and Hückel isomers **16b** of the [14]annulene dianion at the B3LYP/6-311+G** level of theory.

Möbius **16a** C_1 sym

C	-1.96902300	0.57461800	0.20654000
C	-2.06411500	1.94856900	0.45455800
C	-1.03578000	2.88927800	0.19527500
C	0.30827400	2.67920000	-0.19325000
C	1.03577500	1.47505500	-0.17887200
C	2.32203300	1.22913700	-0.68033400
C	3.13343400	0.10338100	-0.42791700
C	2.95170300	-1.02921600	0.40711800
C	1.83208700	-1.58920100	1.06845500
C	0.47692600	-1.77846400	0.70291500
C	-0.07594900	-1.99806300	-0.56391100
C	-1.44192300	-2.26047200	-0.87368200
C	-2.63868500	-1.74354700	-0.33353100
C	-2.89634300	-0.46639500	0.24102500
H	-1.02154100	0.26319400	-0.20196600
H	-3.02240900	2.35554900	0.79553500
H	-1.33829100	3.93779400	0.26311400
H	0.84388700	3.57290200	-0.53293700
H	0.59321000	0.64057600	0.34506600
H	2.78643800	2.01726000	-1.28228200
H	4.14880500	0.19016400	-0.82588000
H	3.90865900	-1.46019500	0.73130200
H	2.08191900	-2.03945100	2.03959400
H	-0.21448900	-1.93013900	1.53598900
H	0.64532800	-2.15732400	-1.36970000
H	-1.59068800	-2.98139100	-1.68812700
H	-3.53487100	-2.33770200	-0.54527500
H	-3.91644000	-0.27450800	0.58922300

Hückel **16b** C_s sym

C	1.93925500	-0.10507700	2.56190300
C	2.33255100	-0.12716900	1.22732500
C	1.74194000	0.26955100	0.00000000
C	2.33255100	-0.12716900	-1.22732500
C	1.93925500	-0.10507700	-2.56190300
C	0.70167500	0.27023100	-3.24211900
C	-0.61827200	0.20868800	-2.86680000
C	-1.18074100	-0.25058200	-1.62469900
C	-2.51035800	-0.09348200	-1.27360900
C	-3.14113700	-0.14160900	0.00000000
C	-2.51035800	-0.09348200	1.27360900
C	-1.18074100	-0.25058200	1.62469900
C	-0.61827200	0.20868800	2.86680000
C	0.70167500	0.27023100	3.24211900
H	2.73096900	-0.39356200	3.25885000
H	3.33241600	-0.55935700	1.09332100
H	0.78571700	0.77445500	0.00000000
H	3.33241600	-0.55935700	-1.09332100
H	2.73096900	-0.39356200	-3.25885000
H	0.86246400	0.60694200	-4.27218500
H	-1.33902900	0.58435000	-3.60109300
H	-0.48040500	-0.64305800	-0.90610900
H	-3.17679400	0.20804000	-2.09255800

Ergebnisse und Diskussion

H	-4.21909100	0.01988300	0.00000000
H	-3.17679400	0.20804000	2.09255800
H	-0.48040500	-0.64305800	0.90610900
H	-1.33902900	0.58435000	3.60109300
H	0.86246400	0.60694200	4.27218500

Table 9. Cartesian coordinates (in Å) of the Möbius **17a** and Hückel isomers **17b** of the [18]annulene dianion at the B3LYP/6-311+G** level of theory.

Möbius **17a** C_1 sym

C	3.59839600	-1.26041800	1.11095500
C	4.22512800	-0.12840100	0.55711400
C	3.67663400	1.00561100	-0.09666700
C	2.33473400	1.34995800	-0.26074100
C	1.85847300	2.62729900	-0.60616900
C	0.53787500	3.10096800	-0.55217400
C	-0.62580700	2.40987800	-0.16235300
C	-1.88010000	2.99931500	0.01728000
C	-3.12100800	2.44366700	0.40174700
C	-3.56466400	1.11608100	0.57332900
C	-2.92236300	-0.10027000	0.31551900
C	-3.55691200	-1.35704800	0.35272100
C	-3.08366300	-2.60112100	-0.09568400
C	-1.79083700	-2.97863000	-0.53255400
C	-0.57184900	-2.36141800	-0.23475300
C	0.62425800	-2.44459300	-0.97365200
C	1.89279100	-2.00500300	-0.56974000
C	2.39660900	-1.89914300	0.73572600
H	4.11926400	-1.69845100	1.97005200
H	5.27909900	-0.01122700	0.82547000
H	4.40382800	1.78066900	-0.35612000
H	1.59937500	0.59335300	-0.00722600
H	2.61665600	3.36494400	-0.88305600
H	0.40166800	4.15674600	-0.80074600
H	-0.52085300	1.35293100	0.05650500
H	-1.90401100	4.08260000	-0.13625700
H	-3.89811300	3.19025800	0.57640500
H	-4.60281000	1.02850200	0.90870800
H	-1.90116000	-0.07763500	-0.04259300
H	-4.60705300	-1.34136100	0.66015700
H	-3.85501300	-3.36699600	-0.20960900
H	-1.75437400	-3.84238100	-1.20280600
H	-0.55508500	-1.69352700	0.62540800
H	0.53705300	-2.79784600	-2.00335300
H	2.59383600	-1.74027600	-1.36352700
H	1.88154000	-2.48070600	1.50317200

Hückel **17b** C_{2v} sym

C	0.00000000	1.22495900	-3.56102800
C	0.00000000	2.56022400	-3.16839500

C	0.00000000	3.18429100	-1.87223100
C	0.00000000	2.66561400	-0.60385400
C	0.00000000	3.47192400	0.59571500
C	0.00000000	3.02146000	1.89436400
C	0.00000000	1.66216500	2.34727300
C	0.00000000	1.28174700	3.67925700
C	0.00000000	0.00000000	4.28454600
C	0.00000000	-1.28174700	3.67925700
C	0.00000000	-1.66216500	2.34727300
C	0.00000000	-3.02146000	1.89436400
C	0.00000000	-3.47192400	0.59571500
C	0.00000000	-2.66561400	-0.60385400
C	0.00000000	-3.18429100	-1.87223100
C	0.00000000	-2.56022400	-3.16839500
C	0.00000000	-1.22495900	-3.56102800
C	0.00000000	0.00000000	-2.85767000
H	0.00000000	1.09513700	-4.64828300
H	0.00000000	3.27114300	-3.99465200
H	0.00000000	4.27838700	-1.91999600
H	0.00000000	1.58946800	-0.47697300
H	0.00000000	4.55244500	0.44063400
H	0.00000000	3.78384400	2.67788500
H	0.00000000	0.90041000	1.58228200
H	0.00000000	2.11285300	4.39338200
H	0.00000000	0.00000000	5.37364200
H	0.00000000	-2.11285300	4.39338200
H	0.00000000	-0.90041000	1.58228200
H	0.00000000	-3.78384400	2.67788500
H	0.00000000	-4.55244500	0.44063400
H	0.00000000	-1.58946800	-0.47697300
H	0.00000000	-4.27838700	-1.91999600
H	0.00000000	-3.27114300	-3.99465200
H	0.00000000	-1.09513700	-4.64828300
H	0.00000000	0.00000000	-1.77668800

Table 10. Cartesian coordinates (in Å) of the Möbius **18a** and Hückel isomers **18b** of the [11]annulene anion at the B3LYP/6-311+G** level of theory.

Möbius 18a C_1 sym

C	-1.65061200	-1.37932400	0.71002000
C	-0.26287000	-1.54908300	0.61174300
C	0.53452800	-1.62462400	-0.55831700
C	1.88645200	-1.27498700	-0.67051000
C	2.62147400	-0.24915600	-0.02434700
C	2.28221600	1.04243700	0.44425100
C	1.09466500	1.80022900	0.36603900
C	-0.08934900	1.27960100	-0.14623600
C	-1.39507900	1.71775300	-0.36101700
C	-2.46053900	0.79987600	-0.44023300
C	-2.55642600	-0.53775100	0.01478400
H	-2.12773300	-1.92856800	1.53067400
H	0.27454500	-1.72136000	1.54781500
H	0.04639800	-2.03547900	-1.44435400
H	2.46588200	-1.84060900	-1.40729500
H	3.70247900	-0.40838700	-0.04663600
H	3.13357100	1.58190300	0.86131500

Ergebnisse und Diskussion

H	1.12948200	2.81349500	0.76905500
H	0.01300200	0.25539400	-0.42526700
H	-1.64619900	2.77837900	-0.41817300
H	-3.42286900	1.22525400	-0.72717900
H	-3.59531300	-0.86984700	0.08298000

Hückel 18b C_2 sym

C	-2.61913700	-0.73174700	0.10384700
C	-2.61913600	0.73175100	-0.10384700
C	-1.58503500	1.58988200	0.08982100
C	-0.24097900	1.23421700	0.52784800
C	0.87192300	1.81454400	-0.03669100
C	2.19691800	1.30526500	-0.12935000
C	2.71022100	-0.00000300	-0.00000100
C	2.19691800	-1.30526700	0.12935000
C	0.87191900	-1.81454300	0.03669500
C	-0.24097900	-1.23421600	-0.52784500
C	-1.58504000	-1.58988200	-0.08982300
H	-3.56210600	-1.15751000	0.44582000
H	-3.56210300	1.15751400	-0.44582200
H	-1.74524700	2.63097700	-0.20062800
H	-0.12938300	0.36711700	1.15824900
H	0.70752800	2.76740700	-0.55187100
H	2.95459700	2.05243700	-0.36607300
H	3.80367500	-0.00000200	-0.00000300
H	2.95459600	-2.05244200	0.36606500
H	0.70752100	-2.76740200	0.55188300
H	-0.12938100	-0.36712000	-1.15825100
H	-1.74525700	-2.63097800	0.20061600

Table 11. Cartesian coordinates (in Å) of the Möbius **19a** and Hückel isomers **19b** of the [15]annulene anion at the B3LYP/6-311+G** level of theory.

Möbius 19a C_2 sym

C	-3.51748800	-0.50681300	-0.18056700
C	-2.90846800	0.68882900	-0.58202500
C	-1.62740300	1.17214600	-0.26573100
C	-1.22523200	2.50092400	-0.37794300
C	-0.00001500	3.08546100	0.00000500
C	1.22520200	2.50093700	0.37794300
C	1.62739200	1.17215900	0.26571600
C	2.90845300	0.68885600	0.58201900
C	3.51749300	-0.50678600	0.18056900
C	3.02380600	-1.54730800	-0.65445900
C	1.72352900	-1.99694600	-0.82819600
C	0.67691700	-1.90419200	0.12779600
C	-0.67689700	-1.90419900	-0.12780200
C	-1.72350700	-1.99695600	0.82819700
C	-3.02378200	-1.54732300	0.65447500
H	-4.58965500	-0.54877800	-0.37459200
H	-3.56384600	1.38488900	-1.10900700

Ergebnisse und Diskussion

H	-0.94080900	0.47664100	0.19178200
H	-1.97816000	3.20218600	-0.74425500
H	-0.00002600	4.17442100	0.00001600
H	1.97812400	3.20219900	0.74426700
H	0.94080700	0.47665500	-0.19181400
H	3.56382300	1.38492300	1.10900000
H	4.58966000	-0.54873000	0.37459800
H	3.77902900	-2.00445600	-1.29807900
H	1.50000100	-2.52385000	-1.75639600
H	0.99458200	-1.77024600	1.16169000
H	-0.99456400	-1.77026300	-1.16169600
H	-1.49996900	-2.52386500	1.75639300
H	-3.77899500	-2.00445600	1.29811700

Hückel 19b C_s sym

C	-0.34870700	-0.06144500	3.50670500
C	0.93732700	-0.01785200	3.00848200
C	1.38931300	-0.07437500	1.65938800
C	2.72303800	0.01355900	1.28162500
C	3.31715500	0.02632200	0.00000000
C	2.72303800	0.01355900	-1.28162500
C	1.38931300	-0.07437500	-1.65938800
C	0.93732700	-0.01785200	-3.00848200
C	-0.34870700	-0.06144500	-3.50670500
C	-1.59772400	-0.11878700	-2.77022100
C	-1.80213100	0.24611500	-1.47770300
C	-2.99676600	0.02467300	-0.68051100
C	-2.99676600	0.02467300	0.68051100
C	-1.80213100	0.24611500	1.47770300
C	-1.59772400	-0.11878700	2.77022100
H	-0.44505800	-0.10190200	4.58946700
H	1.72825800	0.04205300	3.75941300
H	0.64726100	-0.22943200	0.89721600
H	3.43353600	0.11884000	2.10581600
H	4.40146300	0.10644600	0.00000000
H	3.43353600	0.11884000	-2.10581600
H	0.64726100	-0.22943200	-0.89721600
H	1.72825800	0.04205300	-3.75941300
H	-0.44505800	-0.10190200	-4.58946700
H	-2.45038500	-0.52218800	-3.32244900
H	-0.97355300	0.71297000	-0.96635200
H	-3.91835000	-0.22385700	-1.20585500
H	-3.91835000	-0.22385700	1.20585500
H	-0.97355300	0.71297000	0.96635200
H	-2.45038500	-0.52218800	3.32244900

Table 12. Cartesian coordinates (in Å) of the Möbius **20a**, Hückel isomers **20b** and **20c** of the [19]annulene anion at the B3LYP/6-311+G** level of theory.

Möbius 20a C_2 sym

C	4.58557100	-0.46516600	0.01624500
C	4.11761500	0.80797300	-0.38168300

Ergebnisse und Diskussion

C	2.82859600	1.32540300	-0.26216000
C	2.46480900	2.65540100	-0.50679500
C	1.20002800	3.22741200	-0.30164300
C	0.00000100	2.57620600	0.00000300
C	-1.20003000	3.22741100	0.30164900
C	-2.46480800	2.65540100	0.50679400
C	-2.82859500	1.32539800	0.26216400
C	-4.11761400	0.80797400	0.38167500
C	-4.58557300	-0.46516600	-0.01625600
C	-3.87022400	-1.59558700	-0.41122700
C	-2.49932900	-1.83438500	-0.18384500
C	-1.65235400	-2.63438300	-0.93385000
C	-0.28217900	-2.83587900	-0.63440100
C	0.28218000	-2.83588100	0.63440100
C	1.65235400	-2.63438600	0.93385400
C	2.49932900	-1.83438800	0.18384700
C	3.87022200	-1.59558800	0.41122700
H	5.66920000	-0.54228200	0.10200100
H	4.88523500	1.50783300	-0.71356400
H	2.06289000	0.67336400	0.14243100
H	3.25346600	3.32698200	-0.84490600
H	1.14551900	4.31219000	-0.39690000
H	0.00000200	1.48965300	0.00000400
H	-1.14552100	4.31218900	0.39690700
H	-3.25347000	3.32698100	0.84489500
H	-2.06288600	0.67335600	-0.14241600
H	-4.88523600	1.50783700	0.71354800
H	-5.66920000	-0.54227600	-0.10202300
H	-4.42439700	-2.34792000	-0.97221000
H	-2.03518000	-1.26871400	0.62010000
H	-2.02564100	-3.02539000	-1.87997600
H	0.38651300	-3.01420000	-1.47547900
H	-0.38651500	-3.01420200	1.47547700
H	2.02563700	-3.02538700	1.87998300
H	2.03517900	-1.26872100	-0.62010000
H	4.42439500	-2.34791400	0.97221800

Hückel 20b C_s sym

C	0.02398200	-4.09014400	0.68371100
C	0.02398200	-4.09014400	-0.68371100
C	-0.11174000	-2.90814600	-1.49593800
C	0.03843700	-2.80325400	-2.84300800
C	0.00653100	-1.56653800	-3.59979600
C	0.02334300	-0.31336800	-3.05142800
C	-0.02264900	0.93942800	-3.72723900
C	-0.01331100	2.17690900	-3.10794600
C	0.02238600	2.50006400	-1.72652300
C	0.01343800	3.81825000	-1.28587200
C	0.01688700	4.39393500	0.00000000
C	0.01343800	3.81825000	1.28587200
C	0.02238600	2.50006400	1.72652300
C	-0.01331100	2.17690900	3.10794600
C	-0.02264900	0.93942800	3.72723900
C	0.02334300	-0.31336800	3.05142800
C	0.00653100	-1.56653800	3.59979600
C	0.03843700	-2.80325400	2.84300800
C	-0.11174000	-2.90814600	1.49593800
H	0.17459000	-5.03616900	1.20065200

Ergebnisse und Diskussion

H	0.17459000	-5.03616900	-1.20065200
H	-0.32309000	-1.98999100	-0.96135200
H	0.21447700	-3.71519500	-3.41407900
H	-0.01366500	-1.65703200	-4.68440400
H	0.09069000	-0.25231900	-1.96844600
H	-0.07353700	0.92050800	-4.81383100
H	-0.04862100	3.03881600	-3.77595100
H	0.04825200	1.69411500	-1.00433300
H	-0.00569400	4.55573500	-2.09146800
H	0.00688100	5.48104400	0.00000000
H	-0.00569400	4.55573500	2.09146800
H	0.04825200	1.69411500	1.00433300
H	-0.04862100	3.03881600	3.77595100
H	-0.07353700	0.92050800	4.81383100
H	0.09069000	-0.25231900	1.96844600
H	-0.01366500	-1.65703200	4.68440400
H	0.21447700	-3.71519500	3.41407900
H	-0.32309000	-1.98999100	0.96135200

Hückel 20c C_s sym

C	0.02393300	-4.09017800	0.68371500
C	0.02393300	-4.09017800	-0.68371500
C	-0.11134600	-2.90811500	-1.49590500
C	0.03828000	-2.80326800	-2.84304100
C	0.00647600	-1.56653500	-3.59981400
C	0.02327200	-0.31335800	-3.05146000
C	-0.02258300	0.93944000	-3.72727300
C	-0.01326900	2.17691600	-3.10796200
C	0.02230500	2.50005800	-1.72653200
C	0.01340600	3.81824200	-1.28587300
C	0.01684600	4.39392400	0.00000000
C	0.01340600	3.81824200	1.28587300
C	0.02230500	2.50005800	1.72653200
C	-0.01326900	2.17691600	3.10796200
C	-0.02258300	0.93944000	3.72727300
C	0.02327200	-0.31335800	3.05146000
C	0.00647600	-1.56653500	3.59981400
C	0.03828000	-2.80326800	2.84304100
C	-0.11134600	-2.90811500	1.49590500
H	0.17405900	-5.03627400	1.20066700
H	0.17405900	-5.03627400	-1.20066700
H	-0.32196400	-1.98985300	-0.96122000
H	0.21368500	-3.71526800	-3.41420800
H	-0.01368600	-1.65703100	-4.68442100
H	0.09045100	-0.25228200	-1.96847100
H	-0.07331900	0.92053500	-4.81387200
H	-0.04846000	3.03883200	-3.77596200
H	0.04806100	1.69410600	-1.00434100
H	-0.00564800	4.55573200	-2.09146700
H	0.00688400	5.48103400	0.00000000
H	-0.00564800	4.55573200	2.09146700
H	0.04806100	1.69410600	1.00434100
H	-0.04846000	3.03883200	3.77596200
H	-0.07331900	0.92053500	4.81387200
H	0.09045100	-0.25228200	1.96847100
H	-0.01368600	-1.65703100	4.68442100
H	0.21368500	-3.71526800	3.41420800
H	-0.32196400	-1.98985300	0.96122000

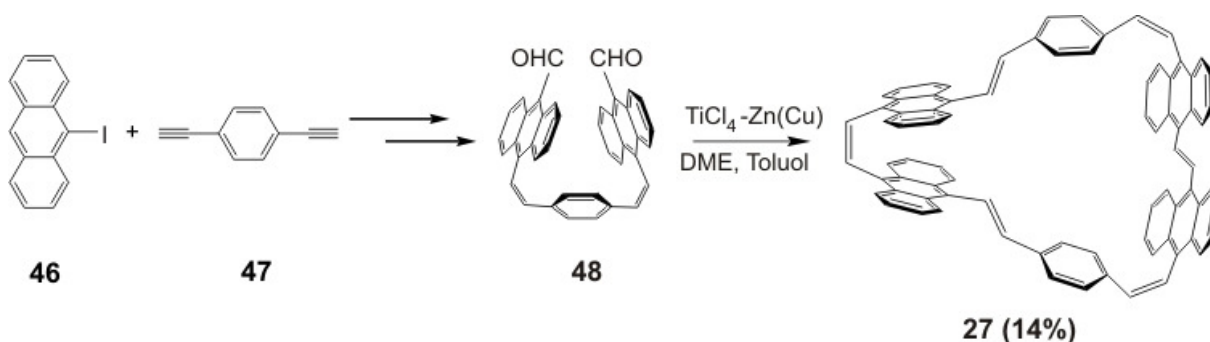
Complete citation for reference 17

Gaussian 03, Revision B.04, M.J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, m. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh Pa, 2003.

4.4 Single and Double Twisted [36]Annulenes, Synthesis and Calculations

Mohebbi A. R., Mucke E.-K., Schaller G. R., Köhler F., Sönnichsen F. D., Ernst L., Näther C., Herges R. *Chem. Eur. J.* **2010**, akzeptiert.

Ausgehend von 9-Iodanthracen **46** und 1,4-Diethynylbenzol **47** wurde in einer dreistufigen Synthese die Vorstufe (Z,Z)-1,4-Bis[(9-ethenyl-10-formyl)anthryl]benzol (**48**) erhalten. In einer anschließenden McMurry-Kupplung wurde **48** zum [36]Annulenderivat **27** mit einer Ausbeute von 14 % in der letzten Stufe umgesetzt.



Bei der Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln wurden anhand von Röntgenstrukturanalysen vier verschiedene Konformationen bestimmt. Zwei Konformationen besitzen eine zweifach-getwistete Form (Hückeltopologie), die zwei Anderen bilden eine einfach-getwistete Struktur (Möbiustopologie). Aromatische oder antiaromatische Eigenschaften konnten anhand der chemischen Verschiebung und der theoretischen Berechnungen nicht bestätigt werden. Aufgrund der Flexibilität des Systems wurde eine Energierangliste mit unterschiedlichen Konformationen theoretisch erstellt, unter diese wurde eine dreifach-verdrillte Struktur lokalisiert. Innerhalb dieses Konformationsensembles konnten die auskristallisierten Konformationen identifiziert werden. Zusätzlich wurden die topologischen Invarianten des Konformationsensembles sowie der Röntgenstrukturen (Linking Number L_k , Twist T_w und Writhe W_r) bestimmt.

Single and Double Twisted [36]Annulenes, Synthesis and Calculations

Ali Reza Mohebbi,^[a] Eva-Katrin Mucke,^[a] Gaston R. Schaller,^[a] Felix Köhler,^[a] Frank D. Sönnichsen,^[a] Ludger Ernst,^[c] Christian Näther,^[b] and Rainer Herges^[a]

Dedication ((optional))

Abstract: A [36]annulene including four anthrylene and two phenylene units was synthesized in a four step sequence using a McMurry cyclization. Upon crystallization from different solvents four different conformations were determined by X-ray structure

analysis. Two conformations exhibit a double twist (Hückel topology) and two structures include a single twist (Möbius topology). Using DFT calculations a conformation with a triple twist (Möbius) was located. However, our calculations and the

NMR data do not provide evidence for aromaticity (for Möbius structures) or antiaromaticity (for Hückel structures).

Keywords: annulenes • Möbius Topology • double twisted • McMurry reaction • cyclophanes

Introduction

Most of the annulenes that are experimentally known are not twisted and follow the Hückel rule. The π systems e.g. in cyclopentadienyl anion, benzene, and the tropylium cation are planar and lie in the ring plane. Higher annulenes such as the [14]- and [18]annulene are somewhat distorted because of the sterical hindrance of the inner

hydrogen atoms, but still exhibit distinct aromaticity.^[1] Theoretical calculations predict that the stability rules for annulenes are reversed if an odd number of half twists (180° twists) are included in the ring.^[2] If in a gedankenexperiment a linear conjugated π system (or a strip of paper) is twisted by n half twists and both ends are joined to form a ring, the system is said to exhibit a linking number L_k of n . At a first glance such twisted annulenes might look very strained, however, as Rzepa *et al.* recently stated, part of the strain induced by the twist T_w is projected into writhe W_r .^[3] The linking number L_k , twist T_w , and writhe W_r are topological invariants that are connected via the Călugăreanu^[4] theorem:

$$L_k = T_w + W_r$$

Whereas the writhe W_r is difficult to depict, the twist T_w (in its topological sense) in annulenes is defined as the sum of all dihedral angles of all bonds included in the cyclic conjugation path (including their algebraic sign). According to this definition the twist T_w is identical to the linking number L_k if all carbon atoms lie in a plane. However, even if that seems counterintuitive, L_k and T_w are different if the object is distorted into 3D.

[a] Dr. A. R. Mohebbi, E.-K. Mucke, G. R. Schaller, Dr. F. Köhler, Dr. F. D. Sönnichsen, Prof. Dr. R. Herges
 Institut für Organische Chemie, Universität Kiel
 Otto-Hahn-Platz 4, 24118 Kiel (Germany)
 Fax: (+49)431-880-1558
 E-mail: rherges@oc.uni-kiel.de

[b] Dr. C. Näther
 Institut für Anorganische Chemie, Universität Kiel
 Otto-Hahn-Platz 6/7, 24118 Kiel (Germany)

[c] Prof. Dr. L. Ernst
 Institut für Organische Chemie, Universität Braunschweig
 Hagenring 30, 38108 Braunschweig (Germany)

((If supporting information is submitted, please include the following line:))
 Supporting information for this article is available on the WWW under
<http://www.chemeurj.org/> or from the author.

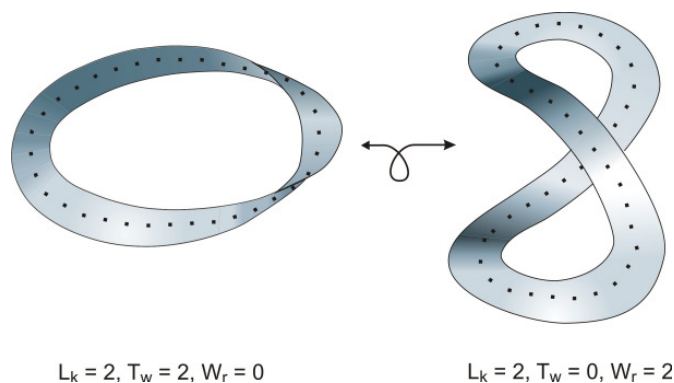


Figure 1. Both bands exhibit a linking number $L_k = 2$ and therefore are topologically homeomorphous. The twist of the object on the left ($T_w = 2$) is projected into writhe by distortion into a 3D figure 8 object (right, $T_w = 0, W_r = 2$).

Figure 1 (left) presents a double twisted band. The dashed line in the middle of the band forms a planar circle ($L_k = T_w = 2$). Topological transformation into a three dimensional figure 8 type structure (Figure 1, right) does not change the linking number, however, converts the twist into writhe ($T_w = 0, W_r = 2$). In an annulene such a transformation would reduce the molecular strain without affecting the electron counting rules (Hückel or reverse Hückel).^[3a,b]

A number of double twisted extended porphyrins and annulenes have been synthesized that exhibit a figure 8 shape geometry.^[5] For cyclic conjugated systems with an even linking number ($L_k = 2$) these annulenes should follow the Hückel rule. In some cases aromaticity with $4n+2$ electrons has indeed been stated. Recently, Latos-Grażyński *et al.* and Osuka synthesized extended porphyrins with a linking number $L_k = 1$.^[6] Several of these Möbius porphyrins exhibit strong aromaticity with $4n$ electrons in agreement with the theoretical predictions. The first annulene with Möbius topology ($L_k=1$) and weak aromaticity was synthesized by our group.^[7]

In search of a triple twisted annulene ($L_k = 3$) we synthesized [36]annulene derivatives including anthrylene and phenylene rings. The bulky anthracene units were introduced to force the system out of planarity and to ease the twist. Herein, we report the successful synthesis of a [36]annulene derivative **1**, which can adopt several conformations in the solid state with a single or a double twist depending on the solvent used for recrystallization. An energetically low lying triple twisted conformation was located by density functional theory calculations.

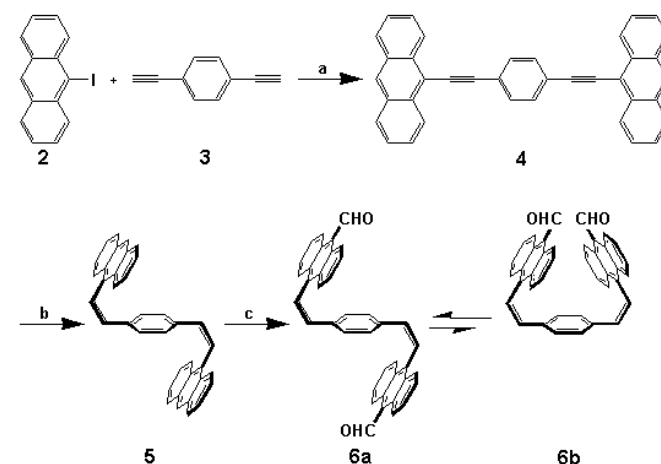
Computational Methods

All calculations were carried out using the Gaussian 03 program.^[8] Geometries were optimized at the B3LYP/6-31G* level of density functional theory. Recently it became evident that this functional gives rise to large errors in the relative energy of conjugated systems.^[9] We therefore performed the calculations also at the BH&HLYP/6-31G* level of DFT which includes a larger contribution of HF exchange to attenuate this problem. Linking number, twist and writhe were recently introduced by Rzepa *et al.* in annulene chemistry^[4] and are calculated by our program anewrithm using an implementation of the equations given by Klenin and Langowski.^[10] The isomers of the [36]annulene **1** were generated by applying a Monte-Carlo algorithmus. After checking for redundancy single point calculations at the semiempirical PM3 level were

performed and the 90 most stable isomers were optimized at B3LYP/6-31G* and BH&HLYP/6-31G*.

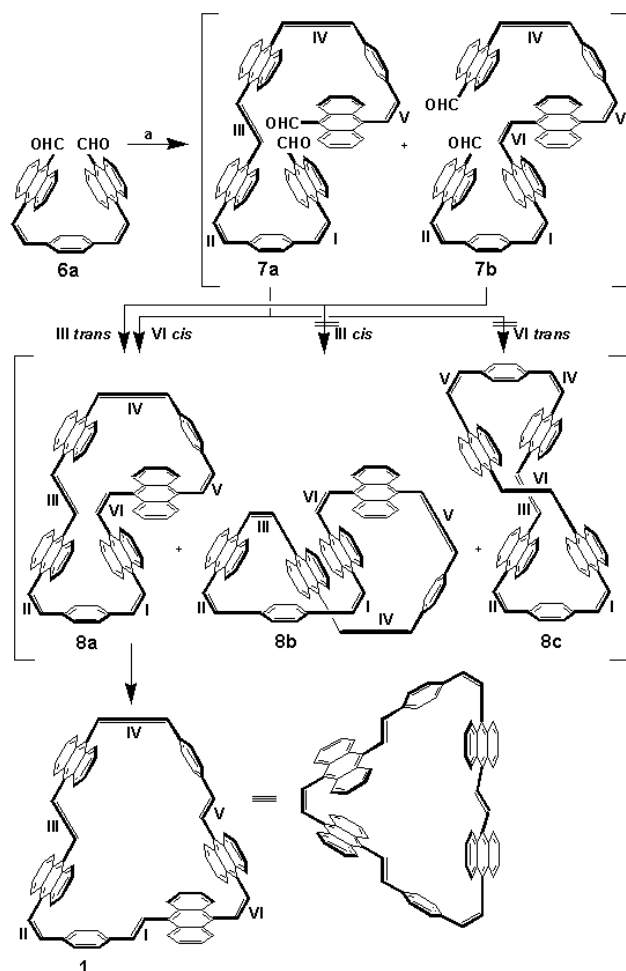
Results and Discussion

For an efficient cyclization reaction forming cyclic $[n]$ -arylpolyethylenes, a precursor with *Z,Z* configuration such as *syn*-(*Z,Z*)-1,4-bis[(9-ethenyl-10-formyl)anthryl]benzene (**6**) is needed. Cyclization precursor **6** was prepared in a three step synthesis (Scheme 1) starting from 9-iodoanthracene (**2**) and 1,4-diethynylbenzene (**3**).



Scheme 1. Synthesis of the dialdehyde **6**. Reagents and conditions: a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI, diisopropylamine, 82 %; b) H_2 , Pd/C ethylacetate, 100%; c) SnCl_4 , $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$, CH_2Cl_2 , 64 %.

Consequently, a Sonogashira coupling^[11] was applied to furnish 1,4-bis(9-ethynylanthyryl)benzene (**4**), followed by a *syn/syn*-selective palladium catalyzed hydrogenation^[12] to obtain (*Z,Z*)-1,4-bis(9-ethynylanthyryl)benzene (**5**). Finally, a formylation reaction^[13] was employed to form **6** in an overall yield of 52 %. Paracyclophane **1** was synthesized applying the McMurry coupling^[7] to precursor **6** (Scheme 2).



Scheme 2. Synthesis of paracyclophane **1** and the proposed mechanism of its formation. Reagents and conditions: a) $\text{TiCl}_4\text{-Zn(Cu)}$, DME, toluene, 14 %.

McMurry coupling reactions usually are not *cis/trans* selective. Precursor **6a**, thus, could furnish **7a** (III *trans*-) and **7b** (VI *cis* coupling). The second McMurry reaction would then give rise to ring closure. **7a** would form either **8a** (VI *cis*) and **8c** (VI *trans*); **7b** gives either **8a** (III *trans*) or **8b** (III *cis*) (for numbering of double bonds see Scheme 2). To our surprise none of the isomers **8a-c** was isolated but isomer **1** with alternating *cis* and *trans* double bonds. The formation of [36]annulene **1** (Figure 2) can only be explained by subsequent *cis/trans* isomerization of the McMurry products. To elucidate the mechanism of its formation we performed density functional theory (DFT) calculations at the B3LYP/6-31G* level of theory (Table 1). **7a** is thermodynamically more stable than **7b** by 4.7 kcal/mol. Model calculations (see Supporting Information) revealed that the ring closure of **7b** to **8b** is sterically hindered. Upon approaching both terminal aldehyde groups **7a** is more likely to form a *cis* and **7b** a *trans* double bond both forming isomer **8a**. Hence, even though **8c** is the most stable isomer which can be formed by two subsequent McMurry reactions it would probably not be formed for kinetic reasons. **8b** is 12.23 kcal/mol higher in energy as **8c**, and therefore kinetically, and thermodynamically unfavorable leaving **8a** ($E_{\text{rel}} = 11.43$ kcal/mol) as the compound which is most likely formed as the primary product of the McMurry reaction. Isomerization of double bond I and V would then lead to the final product **1**. According to our calculations **1** is the most stable isomer of the [36]annulene system (11.5 kcal/mol more stable than **8a**).

Table 1. Relative energy of proposed intermediates towards **1** (see Scheme 2).

	7a	7b	8a	8b	8c	1
$E_{\text{rel}}^{[a]}$	0	4.71				
$E_{\text{rel}}^{[b]}$			11.50	12.30	0.07	0

[a] E_{rel} [kcal/mol] is the relative energy with respect to the energetically most stable structure of **7a**. [b] E_{rel} [kcal/mol] is the relative energy with respect to the energetically most stable structure **1**.

Osuka *et al.*^[6b-f] observed different topologies (Hückel or Möbius) in X-ray crystal structures of the same compound, depending on the solvent used for recrystallization. This is due to the different packing arrangements including the solvents in the crystal. Therefore, we recrystallized **1** (Figure 2) from different solvents (benzene, DMF, dichloromethane/ether).

The unit cell of **1**, crystallized from benzene, includes two independent structures **1a** and **1b**. Structure **1a** has a Hückel-type conformation with a double twist ($L_k = 2$), whereas the isomer **1b** is a single twisted Möbius species ($L_k = 1$) (Figure 2, Table 2). Both structures differ only in the dihedral angle (θ) of the single bond between double bond III and one the neighboring anthracene units. Rotation around this bond gives rise to a change in topology from Hückel ($\theta = 137.2^\circ$) to Möbius (53.9°).

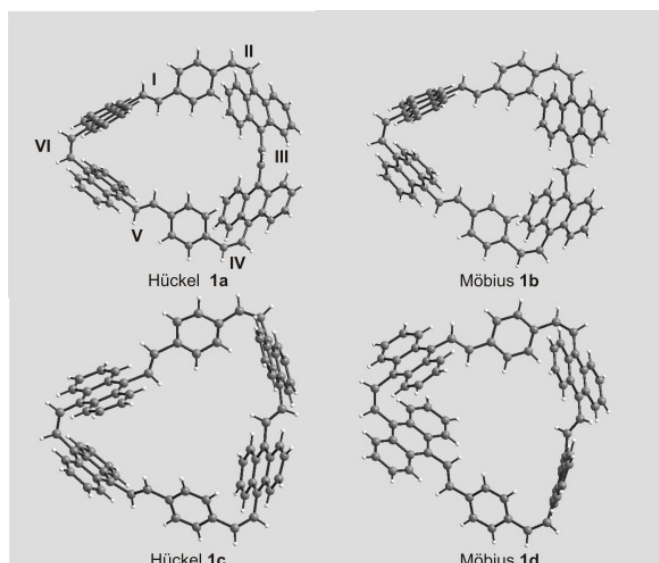


Figure 2. Crystal structures of compound **1**. **1a** and **1c** with Hückel-topology, **1b** and **1d** with Möbius-topology.

Crystals obtained by recrystallization of **1** from DMF exhibit a double twisted Hückel structure **1c** ($L_k = 2$) in their unit cell. **1c** as compared to **1b** differs in the orientation of the ethenyl unit (I) (Figure 2). Yet another conformation (**1d**) was found in crystals grown from a mixture of diethyl ether and dichloromethane. **1d** is a single twisted Möbius isomer ($L_k = 1$). **1d** and **1b** differ in the orientation of ethenyl unit (V).

Table 2. Linking number (L_k), twist (T_w), and writhe (W_r) of **1a-d** (see Figure 2).

	L_k	T_w	W_r	$\phi_{\text{mean}}^{[a]}$	$\phi_{\text{max}}^{[b]}$	solvent ^[c]
1a	2	2.10	-0.10	18.0	78.6	benzene
1b	1	1.05	-0.05	24.6	68.1	benzene
1c	- ^{d)}	-	-	20.9	89.2	DMF
1d	1	1.11	-0.11	18.6	74.4	Et ₂ O / DCM

[a] ϕ_{mean} : average deviation from planarity in °. [b] ϕ_{max} : maximum deviation of dihedral angles from planarity in °. [c] solvent: solvent from which the crystals were grown. [d] the largest dihedral angle (89.2) is very close to 90°; therefore the topology is ambiguous.

According to the ¹H- and ¹³C NMR spectra the [36]annulene **1** is a very flexible structure which undergoes rapid conformational interconversions. With 16 signals in the ¹H-NMR and 26 signals in the ¹³C NMR spectrum only a reduced number of signals are observed as compared to the number of corresponding nuclei (C₈₀H₅₀) in structure **1**. Hence, the structure exhibits time averaged C₂ or C_s symmetry including a rotation or rocking motion of the phenylene and anthrylene rings and a “crank handle type” motion of the *trans* double bonds I, III, and V. Thus, inner and outer protons rapidly exchange.

The structure **1** was confirmed by NMR and all signals in ¹H- and ¹³C-NMR were assigned by HMBC, and HSQC spectra. ¹H- and ¹³C-NMR data of **1** at room temperature are presented in Table 3.

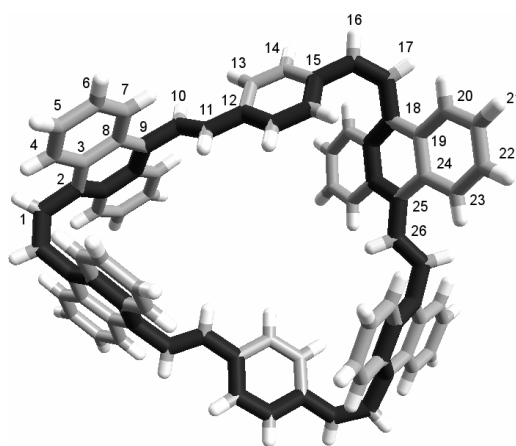
 Table 3. ¹H- and ¹³C-NMR shifts of **1** in solution.

Atom ^[a] number	δ^{H}	δ^{C}	Atom ^[a] number	δ^{H}	δ^{C}
1	7.98	132.21	14	6.56	128.68
2	-	131.29	15	-	136.34
3	-	128.74	16	7.17	134.40
4	7.97	126.09	17	7.43	127.50
5	6.80	124.17	18	-	132.77
6	6.93	124.33	19	-	129.23
7	7.70	125.72	20	8.27	126.62
8	-	128.83	21	7.41	125.37
9	-	131.97	22	7.53	125.63
10	7.15	125.42	23	8.71	126.47
11	6.21	136.00	24	-	129.77
12	-	135.97	25	-	133.13
13	6.90	125.94	26	7.77	134.56

[a] For numbering of the nuclei see Figure 3.

The ¹H-NMR signals of annulene **1** do not provide evidence for aromaticity or antiaromaticity. Either (a) there is no diatropic or paratropic ring current and hence no aromaticity or (b) there is a fast equilibrium of Hückel aromatic and Möbius antiaromatic conformations whose magnetic anisotropies cancel on the NMR time scale or (c) “inner” and “outer” protons exchange by fast conformational motions (see above). Therefore, we recorded low

temperature NMR spectra (-10, -30, -50, -71, -92, -103, -113, -118, -124 °C). However, no coalescence was observed and the conformational motions are not frozen at these temperatures. The rather large deviation from planarity, in the X-ray structures (see ϕ_{max} , Table 2) suggests that the ring currents most probably are rather small in the conformations of both topologies of **1**. Hückel structure **1b** is the conformation which exhibits the smallest deviation from planarity (ϕ_{max} : 68.1°). The largest torsional angle (ϕ_{max} 89.2°) was determined in structure **1c**, hence the π conjugation should be completely interrupted and no ring current is expected in this conformation.


 Figure 3. The Möbius conformation **1b** was chosen for the numbering of the atoms in the [36]annulene. The conjugated 36 π electron circuit is indicated in darker colour.

To gain more information into the dynamic structure of the [36]annulene **1**, we performed density functional theory (DFT) calculations at the B3LYP/6-31G* level of theory. The ten most stable isomers, which could be located at the PES of the [36]annulene **1** are listed in Table 4. Since the structures were generated by a Monte Carlo algorithm (see computational methods) the results are non-deterministic, and there is no guarantee that the list of isomers is complete. However, we found all isomers that were detected by X-ray structure analysis among the 10 most stable theoretically predicted isomers. The isomers **1a**, **1b**, **1c** and **1d** are identical with the entries 6, 8, 5, and 4 in Table 4. Calculated **1d** and the experimentally determined structure of entry 4 differ in the rotation of the single bond between double bond III and the neighboring anthracene unit (Scheme 2) and therefore differ in topology.

 Table 4. “Energy ranking list” of the most stable isomers of the [36]annulene **1** calculated at B3LYP/6-31G* and BH&HLYP/6-31G*.

Entry	$E_{\text{rel}}^{[a]}$	$E_{\text{rel}}^{[b]}$	L_k	T_w	W_r	$\phi_{\text{mean}}^{[c]}$	$\phi_{\text{max}}^{[d]}$	$c^{[e]}$
1	0.000	0.771	2	2.21	-0.21	17.8	63.9	
2	0.106	0.420	0	0.03	-0.03	17.2	74.6	
3	0.144	0.000	1	1.12	-0.12	18.6	64.3	
4	0.149	0.374	0	0.06	-0.06	17.1	76.0	1d
5	0.150	0.001	1	1.15	-0.15	18.6	64.1	1c
6	0.179	1.048	2	2.14	-0.14	17.8	63.2	1a
7	0.289	0.691	3	3.21	-0.21	18.7	64.8	
8	0.314	0.160	1	-1.09	0.09	18.5	65.7	1b
9	0.335	0.374	0	0.09	-0.09	17.7	65.0	
10	0.490	0.374	2	2.12	-0.12	19.1	65.0	

[a] E_{rel} [kcal/mol] is the relative energy at B3LYP/6-31G* with respect to the energetically most stable structure. [b] E_{rel} [kcal/mol] is the relative energy at BH&HLYP/6-31G* with respect to the energetically most stable structure.. [c] ϕ_{mean} : average deviation from planarity in $^{\circ}$ (B3LYP/6-31G*). [d] ϕ_{max} : maximum deviation of dihedral angles from planarity in $^{\circ}$ (B3LYP/6-31G*). [e] c is the compound number.

The linking number L_k , the twist T_w , and the writhe W_r (Table 3) of each isomer were determined using the program anewrithm.^[14]

Among the ten most stable conformations the linking numbers L_k vary from 0 (no twist) to 131 (triple twist). Surprisingly, only a small fraction of the twist is converted into writhe, i.e. the 36 carbon atoms defining the π circuit lie approximately in a plane. A figure 8 type conformation probably is prohibited by the steric demand of the anthracene units. The most stable conformation (entry 1, Table 4), which was found theoretically, is a double-twisted structure ($L_k = 2$) with a high value of twist (2.21) and a low value of writhe (-0.21). The most interesting conformation is “entry 7” (Table 4) with a linking number (L_k) of 3, ($T_w = 3.21$ and $W_r = -0.21$). The π system of this conformation includes 3 half twists (Figure 4). With one phase shift the π system has Möbius topology.

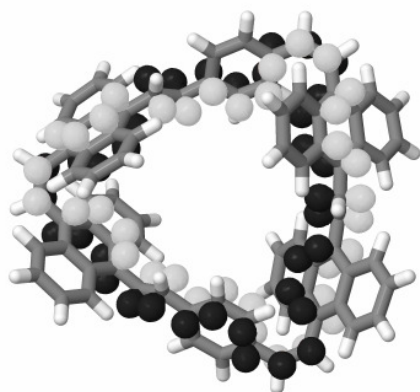


Figure 4. The LCAO p-orbitals of the conjugated 36 π electron pathway from “entry 7” form a triple twist with one phase shift.

Conclusion

A [36]annulene derivative (**1**) was synthesized in a four step sequence with 7 % overall yield. According to the NMR data the structure is conformationally flexible even at temperatures as low as -124°C . Upon crystallization of **1** from different solvents X-ray structures of four different conformations were determined. Two of the structures exhibit a double twisted π system and two are Möbius structures with a single twist. Theoretical calculations and NMR data predict a very small or no aromaticity. The cyclic conjugation in the 36 π electron circuit is reduced by large dihedral angles. According to our calculations there is an interesting triple twisted ($L_k = 3$) conformation among the 10 most stable structures.

Experimental Section

All reactions were carried out under nitrogen (Schlenk conditions). Unless otherwise noted, all chemicals were obtained from commercial sources and used as received without further purification. Solvents were purified and dried using common methods. Dichloromethane and DME were distilled from CaH_2 , toluene from sodium. Diisopropylamine was purchased predried from Fluka. Column chromatography (\varnothing cm \times height cm) was carried out using Merck silica gel 60 (0.040 – 0.063 mm), and Merck neutral aluminumoxid 90, activity II-III (70 – 230 mesh). NMR spectra were recorded

on a Bruker DRX-500 spectrometer in CDCl_3 using TMS as internal standard. EI and CI-MS mass spectra were recorded on a Finnigan MAT 8200 instrument, and MALDI-TOF mass spectra were recorded on a Bruker Biflex III instrument with *trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]-malononitrile as a matrix in a saturated solution of dichloromethane.

Synthesis of 1,4-bis(9-ethynylanthyryl)benzene (4**):**^[a] A two-necked, round-bottom flask containing 1,4-bis(ethynyl)benzene (**3**) (0.252 g, 2 mmol), 10-iodoanthracene (1.216 g, 4 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (30 mg), and CuI (30 mg), was charged with diisopropylamine (40 mL). After stirring for 4 h at ambient temperature, the reaction mixture was heated to reflux for an additional 30 min. The resulting precipitate was collected by filtration, redissolved in hot toluene, and filtered through a short column (6 \times 10) of silica gel, eluting with toluene. Cooling the hot toluene solution yielded **4** (0.784 g, 82 %) as orange solid. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 8.68 (d, J =8.7 Hz, 4H, anthracene Hs), 8.48 (s, 2H, anthracene Hs), 8.05 (d, J =8.5 Hz, 4H, anthracene Hs), 7.85 (s, 4H, phenyl Hs), 7.55-7.65 (m, 8H, anthracene Hs) ppm. MS (EI+): m/z (%): 478 (100) [M^+], 239 (20).

[a] Due to the low solubility of compound **6**, a $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum could not be obtained. The analytical data are in agreement with the literature.^[12]

Synthesis of (Z,Z)-1,4-bis(9-ethynylanthyryl)benzene (5**):** A two-necked, round-bottom flask with a gas outlet tube, was equipped with 1,4-bis(9-ethynylanthyryl)benzene (**4**) (0.400 g, 0.836 mmol), ethyl acetate (400 mL) and 5 % Pd / BaSO_4 (800 mg). Under a hydrogen atmosphere, the slurry was vigorously stirred at room temperature for 40 min. After filtering the mixture through a pad of celite, the solvent was evaporated to afford **5** (0.404 g, 100 %) as yellow solid. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 8.36 (s, 2H, anthracene Hs), 8.03 (d, J =8.8 Hz, 4H, anthracene Hs), 7.96 (d, J =8.5 Hz, 4H anthracene Hs), 7.27-7.40 (m, 8H, anthracene Hs), 7.03 (d, J =12.5 Hz, 2H, double bond Hs), 6.87 (d, J =12.45 Hz, 2H double bond Hs), 6.88 (s, 4H, phenyl Hs) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 133.58, 132.37, 131.50, 128.68, 128.62, 128.51, 126.44, 126.32, 126.08, 125.54, 125.26 ppm. MS (EI+): m/z (%): 482 (100) [M^+], 293 (27), 279 (26), 241 (21), 203 (36), 191 (72).

Synthesis of (Z,Z)-1,4-bis[(9-ethenyl-10-formyl)anthryl]benzene (6**):**^[b] A suspension of (Z,Z)-1,4-bis(9-ethynylanthyryl)benzene (**5**) (0.404 g, 0.837 mmol) in CH_2Cl_2 (in 40 mL) was cooled to 1°C . To this mixture SnCl_4 (0.35 mL, 3.0 mmol) was slowly added over a period of 30 min. The stirring was continued for additional 30 min before the mixture was allowed to warm up to room temperature and maintained there for 10 min. Afterwards, the mixture was cooled back to 1°C and $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$ (0.32 mL, 3.6 mmol) was added before the reaction was allowed to warm up to room temperature again. After stirring for 3 h at ambient temperature the reaction mixture was quenched by adding cooled water. The crude product was filtered off, and washed with acetone to give **6** (0.290 g, 64 %) as orange solid. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 11.58 (s, 2H, aldehyde Hs), 9.03 (d, J =8.9 Hz, 4H, anthracene Hs), 8.49 (d, J =8.8 Hz, 4H, anthracene Hs), 8.02 (d, J =16.6 Hz, 2H, double bond Hs), 7.80 (s, 4H phenyl Hs), 7.58-7.72 (m, 8H, anthracene Hs), 7.02 (d, J =16.6 Hz, 2H, double bond Hs) ppm. MS (EI+): m/z (%): 538 (91) [M^+], 510 (37), 481 (10), 322(18), 279 (49), 203 (100). IR (KBr): 1663 (C=O) cm^{-1} .

[b] Due to the low solubility of compound **6**, a $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum could not be obtained.

Synthesis of paracyclophane **1:**^[c] A flame-dried round-bottom flask equipped with a nitrogen inlet tube was charged with Zn-Cu (325 mg, 5 mmol) and anhydrous DME (50 mL). After cooling the mixture to 0°C , TiCl_4 (0.27 mL, 2.5 mmol) was added carefully before the black-gray suspension was refluxed for 2 h. The reaction mixture was cooled to room temperature (Z,Z)-1,4-bis[(9-ethenyl-10-formyl)anthryl]benzene (**6**) (134 mg, 0.25 mmol) dissolved in anhydrous DME (25 mL) and toluene (50 mL) was slowly added. The mixture was stirred for 2 d at room temperature and afterwards refluxed for 3 h. The mixture was filtrated through a short column (3 \times 15) of neutral aluminumoxid eluting with dichloromethane. The solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography (3 \times 30) on silica gel eluting with hexane/ CH_2Cl_2 (3/1) to give **1** (17.6 mg, 14 %) as orange solid. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 8.71 (d, J =8.8 Hz, 4H), 8.27 (d, J =8.8 Hz, 4H), 7.98 (s, 2H), 7.97 (d, J =9.3 Hz, 4H), 7.77 (s, 2H), 7.70 (d, J =8.8 Hz, 4H), 7.53 (ddd, J =8.8, 6.5, 1.3 Hz, 4H), 7.43 (d, J =12.3 Hz, 2H), 7.41 (ddd, J =8.5, 6.5, 1.1 Hz, 4H), 7.17 (d, J =12.2 Hz, 2H), 7.15 (d, J =16.5 Hz, 2H), 6.93 (ddd, J =8.8, 6.5, 1.2 Hz, 4H), 6.90 (d, J =8.5 Hz, 4H), 6.80 (ddd, J =8.8, 6.6, 1.2 Hz, 4H), 6.56 (d, J =8.4 Hz, 4H), 6.21 (d, J =16.5 Hz, 2H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 136.34, 136.00, 135.97, 134.56, 134.40, 133.13, 132.77, 132.21, 131.97, 131.29, 129.77, 129.23, 128.83, 128.74, 128.68, 127.50, 126.62, 126.47, 126.09, 125.94, 125.72, 125.63, 125.42, 125.37, 124.33, 124.17 ppm. MALDI-TOF MS: m/z 1012.24, 1013.21, 1014.21 (Calcd. 1013.296 for $\text{C}_{80}\text{H}_{52}$). UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ϵ) = 235sh (0.75), 255 (2.55), 320 (0.37), 406 (0.55).

[c] Due to the presence of multiple solvent molecules in crystals of **1**, a suitable elemental analysis could not be obtained. For assignment of signals in the ^{13}C -NMR spectrum see Table 2.

CCDC 755277 (**1a**, **b**), 755275 (**1c**), and 755279 (**1d**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Table 5. Selected crystal data and results of the structure refinements for compound **1** in different solvents

	Benzene	DMF	Diethylether
Formula	$\text{C}_{116}\text{H}_{88}$	$\text{C}_{80}\text{H}_{52}$	$\text{C}_{84}\text{H}_{62}\text{O}$
M_r [g mol $^{-1}$]	1481.86	1013.22	1087.34
Crystal system	triclinic	monoclinic	triclinic
Space group	$P-1$	$C2/c$	$P-1$
a [Å]	15.3793(11)	28.9655(16)	9.1670(8)
b [Å]	29.488(2)	9.8062(4)	15.0221(11)
c [Å]	31.100(2)	46.272(3)	22.2194(18)
β [°]	91.063(9)	105.960(6)	79.086(10)
V [Å 3]	12640.5(15)	12636.6(11)	2895.8(15)
T [K]	170	170	170
Z	6	8	2
ρ_{Calcd} [g cm $^{-3}$]	1.168	1.065	1.247
2θ range [°]	1.78–22.40	1.83–22.37	2.29–25.96
μ (MoK α) [mm $^{-1}$]	0.066	0.060	0.072
Measured reflns	72374	20404	27359
R_{int}	0.0380	0.0530	0.0341
Independent reflns	32247	7873	10918
parameters	3274	822	779
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0564	0.0865	0.0513
wR_2 (all data)	0.1650	0.2597	0.1418
Goof	1.022	0.958	1.033
Residual election density [e Å $^{-3}$]	0.359/–0.224	0.498/–0.291	0.868/–0.359

Acknowledgements ((optional))

We are grateful for the financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft.

- [1] C. S Wannere, K. W. Sattelmeyer, H. F. SchaeferIII, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4296–4302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4200–4206.
 [2] a) E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 1923–1928.; b) H. S. Rzepa, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3697–3715.

- [3] a) P. W. Fowler, H. S. Rzepa *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1775–1777. S.; b) M. Rappaport, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7613–7619; c) C.C. Adams The knot book; The American Society: New York, **2004**.
 [4] a) G. Călugăreanu *Czech Math. J.* **1961**, *11*, 588–625; b) J. H. White *Am. J. Math.* **1969**, *91*, 693–728; c) F. Fuller *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1971**, *68*, 815–819. d) W. Pohl *Indiana Univ. Math. J.* **1968**, *17*, 975–985.
 [5] R. Herges, *Chem Rev.* **2006**, *106*, 4820–4842; b) B. Thulin, O. Wennerström, *Acta. Chim. Scand.* **1976**, *B30*, 369–371. c) R. Schenk, K. Müllen, O. Wennerström *Tetrahedron Lett.* **1990**, *50*, 7367–7370.
 [6] a) M. Stepien, L. Latos-Grazynski, N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Szterenber, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1–6; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 7869–7873. b) Y. Tanaka, S. Saito, S. Mori, N. Aratani, H. Shinokubo, N. Shibata, Y. Higuchi, Z. S Yoon, K. S. Kim, S. B. Bum, J. K. Park, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 693–696; *Angew Chem Int. Ed.* **2008**, *47*, 681–684; c) J. K. Park, Z. S. Yoon, M.-C. Yoon, K. S. Kim, S. Mori, J.-Y. Shin, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1824–1825; d) J. Sankar, S. Mori, S. Saito, H. Rath, M. Suzuki, Y. Inokuma, H. Shinokubo, K. S. Kim, Z. S. Yoon, J.-Y. Shin, J. Lim, Y. Matsuzaki, O. Matsushita, A. Muranaka, N. Kobayashi, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13568–13579; e) S. Saito, J.-Y. Shin, J. M. Lim, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *47*, 9657–9660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 9803–9806. f) M. Inoue, K. S. Kim, M. Suzuki, J. M. Lim, J.-Y. Shin, D. Kim Osuka A., *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6815–6818; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6687–6690.
 [7] a) D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, R. Herges, *Nature*, **2003**, *426*, 819–821; b) D. Ajami, K. Hess, F. Köhler, C. Näther, O. Oeckler, A. Simon, C. Yamamoto, Y. Okamoto, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5434 – 5445; d) C. Castro, Z. Chen, C. S. Wannere, H. Jiao, W. L. Karney, M. Mauksch, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2425–2432. e) C. Castro, C. M. Isborn, W. L. Karney, M. Mauksch, P. v. R. Schleyer *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3431–3434.
 [8] *Gaussian 03*, Revision B.04. M. J. Frisch et al., Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004, for full citation see Supporting Information
 [9] a) P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4295–4297, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4217–4219.; b) M. Lundberg, P. E. M. Sigbahn, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 224103; c) P. Mori-Sanchez, A. J. Cohen, W. Yang, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 201102; d) T. Ball, G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. A.* **1997**, *101*, 7923–7925.
 [10] K. Klenin, J. Langowski, *Biopolymers*, **2000**, *54*, 307–317.
 [11] a) P. Nguyen, S. Todd, N. Taylor, F. Wittmann, R. Friend, *synlett*, **1994**, *4*, 299–301; b) S. Toyota, M. Goichi, M. Kotani, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2298–2301; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 2248–2251; S. Toyota, S. Suzuki, M. Goichi, *J. Chem. Eur.* **2006**, *12*, 2482–2487.
 [12] a) H. D. Becker, K. Andersson, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5205–5213; b) H. D. Becker, K. Sandros, L. Hansen, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 821–823.
 [13] A. Rieche, H. Gross, E. Hoft, *Chemische Berichte*, **1960**, *93*, 88–94.
 [14] Twist (T_w) and writhe (W_r) depend on the pathway defined for the [36]annulene circuit. The conjugation path was chosen as depicted in Figure 3. Twist and writhe were calculated with the program anewrithm (unpublished). The absolute value of the writhe value is small regardless of the definition of the conjugation path.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))
 Revised: ((will be filled in by the editorial staff))
 Published online: ((will be filled in by the editorial staff))

Supporting Information

Single and Double Twisted [36]Annulenes, Synthesis and Calculations

A. R. Mohebbi, E. Mucke, G. Schaller F. Köhler, F. D. Sönnichsen, L. Ernst,
C. Näther, and R. Herges

Contents	Page
1. Archive entries for the optimized structures at B3LYP/6-31G* (entry numbers 1 – 10 in Table 4)	2
2. Figure A. Geometry of 7b . The C-C distance is given in Å	16
3. Complete citation for reference 8	17

1 Archive entries for the optimized structures at B3LYP/6-31G* (entry numbers 1 – 10 in Table 4)

Archive entries for entry number 1 at B3LYP/6-31G*

```
GINC-NESH1\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C80H52\SUNOC201\04-Sep-2009\0\# b
3lyp/6-31g(d) opt freq=noraman\Title Card Required\0,1\C,-4.84077611
55,-4.6837427179,0.4585798609\C,-4.3962215958,-3.9370816567,1.57754762
01\C,-3.6650432685,-4.5555708669,2.640820211\H,-3.500075745,-5.6253682
83,2.5939432195\C,-3.1890713659,-3.8339469826,3.7020469952\H,-2.647514
6424,-4.3315675337,4.5018481409\C,-3.3985757539,-2.4315970654,3.753458
4616\H,-3.0056319581,-1.8556675649,4.5870247567\C,-4.0975798093,-1.799
5886932,2.7583039768\H,-4.2317647138,-0.7272324695,2.8251131722\C,-4.6
572198982,-2.5169248378,1.6518757178\C,-5.4179031508,-1.8740644053,0.6
299200987\C,-6.0431740751,-2.675537303,-0.366856144\C,-7.0217936418,-2
.1518761191,-1.2711166737\H,-7.3571306499,-1.130428509,-1.138289809\C,
-7.5724420332,-2.9189549318,-2.2655745167\H,-8.3281617926,-2.494976839
8,-2.9212188413\C,-7.163963816,-4.2678620465,-2.4369685027\H,-7.580860
6936,-4.8618918518,-3.2457994618\C,-6.2637433915,-4.8247610521,-1.5677
39289\H,-5.9618262674,-5.859153366,-1.6923686331\C,-5.710016445,-4.077
4489917,-0.4787280708\C,-5.4702939998,-0.4075519026,0.6035888339\H,-5.
4344574259,0.0982044026,1.5626119511\C,-5.4032924192,0.3624044156,-0.5
0966164\H,-5.3493319009,-0.1539930465,-1.4624109307\C,-5.2505433924,1.
8212634731,-0.5640976237\C,-4.3697493682,2.3717416153,-1.5416024674\C,
-3.6934229108,1.5540578933,-2.5047099851\H,-3.805235269,0.4778777216,-2
.4652842353\C,-2.8978957,2.0921250773,-3.4820554135\H,-2.4118366611,1
.4404234445,-4.2031403658\C,-2.7096405289,3.4963430433,-3.5575752801\H
,-2.0982073398,3.9202471862,-4.3495053869\C,-3.2906105432,4.3134737109
,-2.6260178318\H,-3.1391770102,5.3844384166,-2.6776251247\C,-4.1113235
767,3.7936133367,-1.5744111867\C,-4.6635340468,4.6379140444,-0.5793382
743\C,-5.5889816511,4.1052289177,0.3493219018\C,-6.2090876509,4.940036
6286,1.333984579\H,-5.9051576498,5.9796178027,1.396395553\C,-7.1684553
559,4.4579626418,2.1846433557\H,-7.6306416631,5.115888474,2.9156631156
\C,-7.5770327179,3.1013915293,2.09386047\H,-8.3768746413,2.7334206102,
2.7307877827\C,-6.9709142991,2.2557617668,1.2005803054\H,-7.3085085634
,1.2294514266,1.1266101338\C,-5.9272179123,2.7000775718,0.3271579347\C
,-4.3525951767,6.0896234522,-0.5435270461\H,-5.207183782,6.7545128547,
-0.6767322322\C,-3.1523198661,6.6822724599,-0.3809979748\H,-3.12646788
46,7.7687589837,-0.472187078\C,-1.8470398262,6.0495241081,-0.124350224
4\C,-1.7005190441,4.9092375459,0.6847837551\H,-2.572406163,4.481506508
,1.1684584832\C,-0.4530511833,4.3295275484,0.878845753\H,-0.3667664848
,3.4443978828,1.5047095581\C,0.6993688375,4.8418365526,0.2548932964\C,
0.5605535466,6.0114685662,-0.5142126618\H,1.4389111018,6.4649786863,-0
.9653757187\C,-0.6834883713,6.607416568,-0.6864111346\H,-0.7639388667,
7.5140662899,-1.2822575192\C,1.9726906187,4.1258624538,0.4063839077\H,
2.0545937952,3.4895064562,1.2872857319\C,2.9823981159,4.1148109166,-0.
4846781788\H,2.8642447352,4.6759331309,-1.4120927731\C,4.2127147482,3.
2992520852,-0.3577236207\C,4.4888775545,2.3298537631,-1.3531621539\C,3
.6167815218,2.1459587881,-2.4741289361\H,2.7110560333,2.7392810843,-2.
5336513088\C,3.8945965113,1.2346478142,-3.4580419023\H,3.218025933,1.1
199736255,-4.3007723836\C,5.0673690278,0.4368206369,-3.3795428937\H,5.
2927947201,-0.2733526419,-4.1703565346\C,5.9088883485,0.5523146436,-2.
3054855099\H,6.7991472729,-0.0611521935,-2.2517712316\C,5.6506713862,1
.4776653063,-1.2444116822\C,6.5032714451,1.5874137272,-0.1195624654\C,
6.2692711713,2.6059053062,0.8356994605\C,7.1466346121,2.798450824,1.95
1853858\H,8.0004248805,2.138347339,2.063922841\C,6.9359958369,3.791128
1385,2.8721106137\H,7.6244662205,3.9177909774,3.7034403746\C,5.8226867
905,4.6635605281,2.7367837277\H,5.6705863628,5.461335916,3.4588436675\
C,4.9453336613,4.5039093894,1.6969550737\H,4.1020570651,5.1764881089,1
.5932812954\C,5.1169786406,3.4719441729,0.7181515518\C,7.6756824138,0.
6913193042,0.0593076697\H,8.6459535254,1.1897422913,0.090970433\C,7.69
```

00368148,-0.6469132304,0.2131986034\H,8.6746854061,-1.1092117168,0.2987169165\C,6.5407909381,-1.586710453,0.2554629943\C,5.531219399,-1.4848768321,1.2425943184\C,5.6163541111,-0.5329549229,2.3084246797\H,6.4770790553,0.1204838432,2.3487118211\C,4.6580080149,-0.4505572501,3.2816232969\H,4.7581968533,0.280055456,4.0796724475\C,3.546037977,-1.3338501631,3.2627816296\H,2.7989553227,-1.2810291393,4.0503775111\C,3.4273257946,-2.2699849337,2.2709653096\H,2.5954008601,-2.9626701812,2.2846992945\C,4.3977436126,-2.3866292549,1.2218191818\C,4.2987285545,-3.3805896922,0.2148230293\C,5.3610507991,-3.5433994917,-0.7092445286\C,5.3247871301,-4.559692174,-1.7159425007\H,4.4584119424,-5.2100279895,-1.7693603188\C,6.3445366102,-4.7175414601,-2.6177493822\H,6.2931015327,-5.5030535116,-3.3668423482\C,7.4630191499,-3.8429628437,-2.5866718242\H,8.2663020338,-3.9669330617,-3.3080784975\C,7.5227300727,-2.8347923082,-1.6598696738\H,8.3700798561,-2.1572285579,-1.663385856\C,6.4908226296,-2.6457759348,-0.685078378\C,3.1114416827,-4.2592531781,0.1212553317\H,3.2902011539,-5.334565414,0.1344387489\C,1.8518330194,-3.7987198357,-0.0107517685\H,1.7190126473,-2.7204219615,-0.0938162946\C,0.6051295734,-4.5672836089,-0.0544224015\C,0.499584596,-5.9211120507,0.316292245\H,1.3841964865,-6.4661857907,0.634162224\C,0.732124399,-6.5643009106,0.3207236267\H,-0.7873892278,-7.6055800747,0.6310214286\C,-1.9199625735,-5.8881443009,-0.0227158841\C,-1.8051975773,-4.550846048,-0.4446780135\H,-2.6877983257,-4.0097133935,-0.7646614243\C,-0.5748846258,-3.9098260901,-0.451069854\H,-0.5184443921,-2.8700188631,-0.7644722207\C,-3.2027808809,-6.5995714039,0.0835002189\H,-3.1211878858,-7.6853002011,0.022717137\C,-4.4439369767,-6.1024695069,0.2716533325\H,-5.2586455303,-6.8278495772,0.2774219175\\Version=NECSX-G03RevD.02\\State=1-A\\HF=-3079.8029143\\RMSD=4.493e-09\\RMSF=2.146e-06\\Thermal=0.\\Dipole=-0.0288718,-0.0242044,-0.0552477\\PG=C01 [X(C8OH52)]\\@

Archive entries for entry number 2 at B3LYP/6-31G*

GINC-NESH1\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C8OH52\SUNOC201\07-Sep-2009\0\\# b3lyp/6-31g(d) opt\\Title Card Required\\0,1\C,-5.2562853822,-4.4467261457,-0.3852278809\C,-4.8740036113,-3.6197860344,-1.4682057963\C,-4.2407747211,-4.1561449114,-2.6351930709\H,-4.063821428,-5.2243158223,-2.6776729139\C,-3.877574066,-3.3586731453,-3.6865281876\H,-3.4089998478,-3.7957363605,-4.5641844031\C,-4.1246078565,-1.9601095497,-3.6395651042\H,-3.8482532162,-1.3338294479,-4.4836277584\C,-4.7224764649,-1.4017860018,-2.5417128306\H,-4.9199417018,-0.3370031727,-2.5225594647\C,-5.1205065116,-2.1941513086,-1.4150875539\C,-5.7602637217,-1.6267136938,-0.2850506886\C,-6.2558835023,-2.4748069306,0.7361602449\C,-6.9640402436,-1.9569340641,1.867751344\H,-7.1374026556,-0.8884383048,1.9343163757\C,-7.4187404817,-2.7763749082,2.8674671075\H,-7.9629851217,-2.3564361951,3.709041888\C,-7.1646060939,-4.173609493,2.8178723387\H,-7.5157773784,-4.8150254762,3.6216766649\C,-6.4637780081,-4.7078597088,1.7690518399\H,-6.2453099441,-5.7704489355,1.7517455362\C,-5.998339256,-3.8949062984,0.6862067423\C,-5.8699219266,-0.1559023303,-0.1154788748\H,-6.8604272851,0.2683063417,0.0482739568\C,-4.7913735533,0.6444142028,-0.059802019\H,-3.816987647,0.1623148293,-0.1535595005\C,-4.72889809,2.1042919384,0.1844961934\C,-3.9526333084,2.551635183,1.2826688106\C,-3.4143385284,1.6256047388,2.2331159778\H,-3.621504218,0.5686361551,2.1058655969\C,-2.6854623617,2.0478490934,3.3132753896\H,-2.2963887461,1.3234786577,4.0238092458\C,-2.4581139673,3.4344841955,3.5205609608\H,-1.8973673943,3.7655152988,4.3905520251\C,-2.9550147971,4.3547000532,2.6363367601\H,-2.7921711352,5.4116258352,2.8073514472\C,-3.7066415082,3.9594653294,1.4840596189\C,-4.2214627943,4.9019448337,0.5599513298\C,-5.0621479393,4.4627228041,-0.4896225473\C,-5.6380262049,5.3930954268,-1.4141707347\H,-5.4211804866,6.4489324753,-1.2892975225\C,-6.4383799055,4.9802687519,-2.4458863206\H,-6.8686505317,5.7089687044,-3.1275908459\C,-6.6927199164,3.5954082624,-2.6385486223\H,-7.3143247367,3.2715282716,-3.4689


```

937739\C,-6.1445213614,2.6678638783,-1.7924472892\H,-6.3317351497,1.61
38412222,-1.9580679031\C,-5.3247815616,3.0518899879,-0.6825703688\C,-3
.9177146786,6.3505157155,0.7019189539\H,-4.7711575546,7.0022044859,0.8
94296072\C,-2.7057917381,6.9364957144,0.6346830382\H,-2.6574224062,8.0
046167786,0.849576727\C,-1.4136967716,6.2887842485,0.3409416665\C,-1.2
818271458,5.2819349084,-0.6307980093\H,-2.1445920848,4.9941457723,-1.2
221522777\C,-0.0616365237,4.6531918116,-0.8437127054\H,0.0117501643,3.
8694652095,-1.5940682186\C,1.0748410349,4.9796085419,-0.0811577377\C,0
.9574990285,6.0299155109,0.8480003796\H,1.8291000831,6.3475614168,1.41
39340389\C,-0.257543988,6.6772879883,1.04275763\H,-0.3223442515,7.4841
531357,1.7695508043\C,2.299319902,4.1907105171,-0.2608265347\H,2.37829
08481,3.6562946291,-1.207132956\C,3.2551459292,3.9880452354,0.66702857
25\H,3.1312289741,4.446033853,1.6480923346\C,4.415161474,3.084779676,0
.5033517317\C,4.5924156732,2.033255534,1.4377796888\C,3.6926912969,1.
8532829329,2.5374786949\H,2.8376193652,2.5135565937,2.6286961709\C,3.8
79172047,0.8621633763,3.4643171832\H,3.1833487016,0.7535565012,4.29204
98452\C,4.9814151505,-0.0258191873,3.3461227578\H,5.1361200847,-0.7998
08932,4.0928060062\C,5.8428904632,0.0836723446,2.2874680135\H,6.678286
5133,-0.5993423551,2.2019813315\C,5.6769730315,1.0907081691,1.28386462
23\C,6.5462082728,1.1902341537,0.1708627193\C,6.4135562973,2.281686318
,-0.721669162\C,7.3121963373,2.4577299518,-1.8235887961\H,8.0969334399
,1.724886012,-1.9792138571\C,7.2066709454,3.5236814971,-2.6776229753\H
,7.9094546154,6.12046890306,-3.4991436675\C,6.1858427147,4.492378851,-2
.4841049634\H,6.1208769556,5.3495053012,-3.1489531485\C,5.288083714,4.
3509397507,-1.4589560745\H,4.5181128385,5.0986100265,-1.3102528026\C,5
.3466282885,3.2431891324,-0.552661016\C,7.6366148731,0.2079126162,-0.0
592280739\H,8.6440921966,0.6264863558,-0.0792609785\C,7.5442572093,-1.
1190703506,-0.2733550577\H,8.4903282958,-1.650195974,-0.388774566\C,6.
3295673274,-0.9704259708,-0.3455736648\C,5.3198232934,-1.7517651309,-1
.3131110405\C,5.4575895156,-0.7529844598,-2.32984564\H,6.3580312026,-0
.1539882583,-2.3470509974\C,4.4992415141,-0.5606375202,-3.2875247847\H
,4.6401237052,0.2014389164,-4.0492102263\C,3.3334680326,-1.3716109294,
-3.3019234564\H,2.5857511829,-1.2313396234,-4.0781034786\C,3.162342782
6,-2.3478034449,-2.3575118967\H,2.2877511878,-2.9846659212,-2.39885209
93\C,4.1305651088,-2.5792152191,-1.3256002196\C,3.9751943777,-3.615780
783,-0.3698369373\C,5.0307449937,-3.8915752994,0.5352127557\C,4.935784
3831,-4.9516403194,1.4918381724\H,4.0294300993,-5.5466031298,1.5239392
344\C,5.9496897086,-5.2194646839,2.374193992\H,5.8522469523,-6.0358966
782,3.0846752602\C,7.1223742335,-4.4186974795,2.3742635927\H,7.9208933
625,-4.6294108598,3.0806587918\C,7.2406815346,-3.3722347122,1.49685506
61\H,8.1298303167,-2.7512784286,1.5253769566\C,6.2164112005,-3.0690801
726,0.5431313002\C,2.7386464944,-4.4264932457,-0.3121062373\H,2.855740
0599,-5.5086505919,-0.374451034\C,1.5065262524,-3.9046766324,-0.151519
2547\H,1.4317439029,-2.8262450624,-0.0145739146\C,0.2217951674,-4.6097
657129,-0.1316773773\C,0.0375966014,-5.9240978429,-0.6005367801\H,0.88
42360091,-6.4836323442,-0.9888661784\C,-1.2244464512,-6.5058711634,-0.
6116389256\H,-1.3408395015,-7.516437317,-0.9973351276\C,-2.3663998449,
-5.8041923919,-0.17577984\C,-2.1726911879,-4.508304612,0.3376386197\H,
-3.0165017254,-3.9523080057,0.7276979404\C,-0.9123770885,-3.9282330248
,0.3490201362\H,-0.7946114045,-2.9189473936,0.7365631443\C,-3.68373336
38,-6.450226565,-0.2844845123\H,-3.645305043,-7.538957708,-0.332192098
9\C,-4.9103314478,-5.8923084647,-0.3615828169\H,-5.7539427912,-6.58297
58633,-0.4018362466\Version=NECSX-G03RevD.02\State=1-A\HF=-3079.80270
02\RMSE=1.823e-09\RMSE=6.291e-06\Thermal=0.\Dipole=-0.1093763,0.010979
6,0.1328516\PG=C01 [X(C80H52)]\@

```

Archive entries for entry number 3 at B3LYP/6-31G*

```

GINC-NESH0\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C80H52\SUNOC175\28-Oct-2009\0\# b
3lyp/6-31G* opt\Picture 1\0,1\C,1.3963788629,7.7764033955,-7.8372929

```

714\H,0.4374706392,7.9140346107,-8.3396173465\C,2.362737809,6.87145498
12,-8.5132619669\C,3.6231083586,7.3394612017,-8.9571899679\C,2.0012189
367,5.5227167663,-8.7429477326\C,2.9569733579,4.5952865085,-9.30669685
52\C,0.6997288944,5.0287538114,-8.4040889429\H,3.2457474211,9.42893600
34,-8.5236576449\C,2.528312395,3.2502681897,-9.5488630654\C,0.33799531
92,3.7287971488,-8.6405745051\H,3.2268165024,2.5631320057,-10.01154942
03\C,1.2634799592,2.8286176889,-9.2337250604\H,0.963870154,1.805107500
3,-9.442343874\C,1.5585483828,8.4219722843,-6.6659507312\C,2.733170227
9,8.3814198773,-5.7556776251\H,0.7383529139,9.0692676208,-6.3512940717
\C,3.4182311139,9.5853781658,-5.4621832183\C,3.1548451888,7.1738139854
,-5.147397051\C,4.6059584922,9.5742874516,-4.6351005535\C,2.9844519311
,10.8380890072,-6.0058195245\C,2.421037239,5.9546533243,-5.2963546249\
C,4.3296598616,7.1622481318,-4.3081852768\C,5.0645405264,8.3540973522,
-4.0764156916\C,5.3120343457,10.8079591521,-4.4598237946\C,3.665942463
1,12.0024981295,-5.7698215582\H,2.0946175813,10.8569473124,-6.62624152
13\H,1.5170786815,5.9648865143,-5.8903374759\C,2.8227969464,4.79284733
29,-4.6930647782\C,4.7065105119,5.9269829848,-3.6895429187\C,6.3167052
164,8.2510099261,-3.3012358263\H,6.2374817751,10.7981813639,-3.8975776
198\C,4.8578594984,11.9833285664,-4.9974322966\H,3.307303181,12.938644
3914,-6.189515566\H,2.2403010682,3.8851730412,-4.8249917244\C,3.987686
4821,4.7765841537,-3.8818358028\H,5.5639412006,5.9138189623,-3.0260901
381\C,6.6766256663,8.9593840994,-2.2113977074\H,6.9874835629,7.4580634
257,-3.6302924854\H,5.4179850153,12.9020565191,-4.8451875255\H,4.29535
70801,3.8555395032,-3.3938281116\C,7.917459437,8.7613365506,-1.4530404
699\H,5.9812572443,9.6912293835,-1.8018782501\C,8.0002571698,9.1944659
697,-0.1178220195\C,9.0490665952,8.1210583574,-1.9972797639\C,9.129768
3138,8.9383150329,0.6526909159\H,7.155710025,9.7175586975,0.3249940048
\H,9.0523270723,7.8359077158,-3.0452233423\C,10.1723439721,7.859889327
2,-1.2280498185\C,10.2294979986,8.2333104941,0.1300099225\H,9.15609694
38,9.2705827807,1.688207643\H,11.0250153798,7.3723434033,-1.6857417775
\C,11.3712651652,7.9431040087,1.0094580741\C,12.3266379408,6.995776361
7,0.9036859449\H,11.4301982594,8.586639636,1.8877932806\H,13.099150932
6,7.0055129483,1.6742048685\C,12.4776005732,5.9398864343,-0.1319765474
\C,13.6118708416,5.9640714435,-0.9784713606\C,11.5372878317,4.88923286
06,-0.2541109374\C,13.7633256556,4.9758803373,-2.0198945521\C,14.60797
51951,6.9856551832,-0.8611124491\C,10.4331567665,4.7621744321,0.649121
0139\C,11.6805854572,3.9034988409,-1.3056980918\C,12.7731271451,3.9792
973124,-2.2048431864\C,14.9032496631,5.072479575,-2.8809654099\C,15.69
78361012,7.0237930418,-1.6902906834\H,14.4799207107,7.7491395791,-0.10
09768852\H,10.3326203024,5.4929615768,1.4425610367\C,9.5270895964,3.74
25076702,0.538095706\C,10.7082685236,2.8522704126,-1.3766558203\C,12.8
911075635,3.0618002842,-3.3662162554\H,15.0115742336,4.3577759357,-3.6
894076806\C,15.8473964117,6.0518408999,-2.7159662754\H,16.442925037,7.
8064187295,-1.5753925833\H,8.7038430086,3.6674250652,1.2434118841\C,9.
668317513,2.7716357001,-0.4898431683\H,10.8158882493,2.0980627535,-2.1
46378664\C,11.9697026315,2.9890870261,-4.341930891\H,13.8092679618,2.4
815995083,-3.4590698169\H,16.7060668783,6.0962672827,-3.3804481711\H,8
.9548248138,1.9552138052,-0.5638136189\C,12.0126774686,2.183620632,-5.
5852567504\H,11.0989804483,3.6402595137,-4.2509480666\C,11.91574138,2.
8748520055,-6.818806801\C,12.0623934428,0.7685176392,-5.5788028922\C,1
1.8093627339,2.149029971,-8.0620422513\C,11.9484218384,4.3056356629,-6
.8691012611\C,12.1765390122,0.0091032372,-4.3695247948\C,11.941416853,
0.0423014936,-6.8255884809\C,11.7771756699,0.733185292,-8.0489071111\C
,11.7588681298,2.8999916204,-9.2798338821\C,11.8806797592,4.9839534417
,-8.0571525423\H,12.0617037906,4.8576553458,-5.9424884935\H,12.2473574
108,0.5401699099,-3.4280208125\C,12.1978723098,-1.3607039016,-4.378070
0885\C,11.9483017901,-1.3893359846,-6.7820106237\C,11.615232136,-0.036
3948655,-9.311756821\H,11.7060050129,2.3596461096,-10.2170026582\C,11.
7897551018,4.2690611336,-9.2811723179\H,11.914808302,6.0700710727,-8.0
662737038\H,12.2884475582,-1.9073111649,-3.443189281\C,12.0850497721,-
2.072417233,-5.6029811102\H,11.8307103841,-1.9352510514,-7.7123971314\
C,10.5465417507,-0.0381198119,-10.1328626033\H,12.4649943161,-0.654028
9239,-9.6064390796\H,11.7561219501,4.8119280106,-10.2219725237\H,12.09

28699887,-3.1590606866,-5.5996119232\C,9.2669182526,0.6672670458,-9.93
58419727\H,10.6365781386,-0.5967667983,-11.0651523962\C,8.6549334029,0
.7703407688,-8.6749439729\C,8.6148141355,1.2633326115,-11.0315668322\C
,7.4803010636,1.4925130121,-8.5112485617\H,9.1065873249,0.2787025897,-
7.8200885866\H,9.0440861417,1.1605133759,-12.025879162\C,7.4520911106,
2.0071022854,-10.8631855382\C,6.87558518,2.1653040743,-9.5891728416\H,
7.0335838893,1.5694636009,-7.5227652259\H,6.9810617935,2.4662991885,-1
1.7281278908\C,5.7227891837,3.0292331666,-9.3152023167\C,5.3280871871,
4.0945829433,-10.0408310202\H,5.2118625658,2.8351767175,-8.3726849083\
C,4.2672585889,5.0347030836,-9.6214202656\H,5.889265754,4.3522208944,-
10.9381737521\C,4.5878243886,6.4111702612,-9.5007068511\C,5.8760318186
,6.9174817874,-9.8690231286\C,3.9789931276,8.7241444335,-8.894339191\C
,6.1774148629,8.2507870023,-9.7801485559\H,6.6321384714,6.2254541771,-
10.22152065\C,5.2081068991,9.170681593,-9.2995337839\H,7.1604756498,8.
6065514848,-10.0769900175\H,5.4460431774,10.229321773,-9.2437951321\H,
-0.6613084013,3.3867079131,-8.3845799278\H,-0.0162778952,5.7098437975,
-7.9558947446\\Version=NECSX-G03RevD.02\State=1-A\HF=-3079.8029702\RMS
D=2.626e-09\RMSF=2.207e-06\Thermal=0.\Dipole=0.097865,0.0151592,-0.065
7061\PG=C01 [X(C80H52)]\@

Archive entries for entry number 4 at B3LYP/6-31G*

GINC-NESH1\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C80H52\SUNOC175\31-Oct-2009\0\\# b
3lyp/6-31G* opt\\Picture 1\\0,1\C,9.4951444074,-1.5606900875,2.3827726
484\H,10.0059123057,-2.3527145683,1.8320228414\C,8.6355926654,-1.96041
1299,3.3426713774\C,9.8340046,-0.1704457089,1.9709340048\H,8.567660653
5,-3.0371464234,3.5011573457\C,7.7662602355,-1.1783456873,4.2329081753
\C,9.3384193082,0.3355184872,0.747055725\C,10.6855141666,0.6321424814
,2.7635280353\C,7.1718714313,-1.8301384671,5.3340866577\C,7.4633532389
,0.1844621132,4.0523146415\C,9.5882914577,1.7083255408,0.3722472174\C,
8.5397463232,-0.4749050301,-0.1218642428\C,11.3073895865,0.1217475886,
3.948810398\C,10.9503317,2.002885236,2.3830966402\H,7.3724768649,-2.88
78947448,5.4905003913\C,6.3470872642,-1.1586601905,6.2265823173\C,6.63
88742365,0.8544643451,4.9447602502\H,7.8661861741,0.7210177042,3.20279
36075\C,10.3277495515,2.5566629041,1.2358827997\C,9.03029369,2.1778357
13,-0.8600285099\C,8.0418238561,0.0124909107,-1.3009198844\H,8.3292032
685,-1.4969873229,0.1757548971\H,11.0928015219,-0.9001281568,4.2403855
029\C,12.1692032347,0.8830103448,4.6911793791\C,11.8820135159,2.748960
2981,3.1764569694\H,5.917561816,-1.7044229475,7.0620556654\C,6.0657846
524,0.2111620801,6.0589518567\H,6.4261037057,1.9081768695,4.7800606609
\C,10.3777672806,4.0135797646,0.9574550929\H,9.2069868211,3.2038231547
, -1.1623532156\C,8.2961178936,1.3586533833,-1.6774882517\H,7.44606424,
-0.62603438,-1.9474701031\H,12.6373168747,0.4665228359,5.578975823\C,1
2.4753788041,2.2112633063,4.2875499538\H,12.1442979611,3.7498250726,2.
8554706566\C,5.229732081,1.00515676,6.960463659\C,9.9921383369,4.93977
93481,1.8559979286\H,10.6873577881,4.3326441588,-0.0366121309\H,7.8994
018193,1.7408701619,-2.6141622896\H,13.1947672815,2.7956239248,4.85504
92175\H,5.1385776608,2.0525683313,6.6771397753\C,4.6034966645,0.609259
4827,8.0888395357\C,9.906233681,6.4084689026,1.6895927929\H,9.69869883
8,4.5750575546,2.8405022387\H,4.7161152039,-0.421234464,8.421194869\C,
3.8263807061,1.5092237545,8.9615961413\C,10.4729793484,7.2314029828,2.
6983233472\C,9.2013540935,7.0112566285,0.6154162264\C,4.0724437839,1.5
007830546,10.3610967036\C,2.8523816926,2.3997906739,8.4361142365\C,10.
3204733201,8.6668612675,2.6484096325\C,11.2168795021,6.6741449152,3.78
80440545\C,8.533562089,6.2466579825,-0.3956238232\C,9.0741689721,8.452
0408114,0.5561473829\C,4.9892226793,0.5796917493,10.9611807955\C,3.434
4534296,2.4738118095,11.2160201354\C,2.2410844191,3.3954923942,9.29146
94678\C,2.4061299753,2.3207493635,7.0765092155\C,9.5980350984,9.262659
3561,1.5882501578\C,10.9230070382,9.4529246451,3.6820656918\C,11.76873
43106,7.4637454386,4.7625301013\H,11.3526556051,5.6002067272,3.8392493
982\H,8.5395738631,5.1677409388,-0.3159429486\C,7.8587547185,6.8436705

12,-1.427533589\C,8.3578950216,9.0326641089,-0.54049341\H,5.5161851606
 ,-0.1268455688,10.3302905996\C,5.2288010594,0.5719294388,12.3107373935
 \C,3.7299896583,2.4418639337,12.6168771158\C,2.5855388678,3.4639839226
 \C,10.6623462993\C,1.2582841106,4.266542273,8.7211870576\C,1.4593706428,
 3.1742654391,6.5757473021\H,2.8098719375,1.5401359203,6.4439006912\C,9
 .3898615091,10.7369849131,1.5442154102\H,10.8175696353,10.5304101772,3
 .6352367403\C,11.6240249997,8.8753970561,4.7065810643\H,12.327296502,7
 .0097511471,5.5767477036\H,7.3586475064,6.2312590859,-2.1731514784\C,7
 .785289877,8.260055059,-1.5144750602\H,8.2601002969,10.1126905253,-0.5
 772604247\H,5.9219850573,-0.1489618396,12.7357505892\C,4.5847765013,1.
 5151182074,13.1537074634\H,3.2641974718,3.1754344887,13.2663763549\C,2
 .0478899963,4.526546081,11.5506743823\H,0.7880064508,5.0024316157,9.36
 033819\C,0.8837907546,4.1700299847,7.4084263725\H,1.1316218551,3.07520
 16008,5.5443027342\C,8.5911731405,11.4744941079,2.3422303112\H,9.95366
 39312,11.2759961235,0.780996298\H,12.0751633239,9.4961991321,5.4758678
 213\H,7.2500498581,8.7255690453,-2.3376239124\H,4.7804202142,1.5087036
 623,14.2226528637\H,1.4617305198,4.1798839,12.4031273226\C,2.221485798
 6,5.8589420359,11.4492469428\H,0.1285538101,4.8416121029,7.0094636688\
 C,7.6952885963,11.0289339471,3.4213886318\H,8.6201814041,12.5546768873
 ,2.1953486184\H,1.7142883097,6.470538004,12.1968566938\C,2.9928716807,
 6.6034551136,10.4207840377\C,7.1236915002,9.7420772751,3.4682507666\C,
 7.3613486481,11.9227660016,4.4553153526\C,4.3839537877,6.4023206213,10
 .2490790461\C,2.3214191751,7.554901345,9.6143822069\C,6.3168650214,9.3
 538171572,4.5259881697\H,7.29709345,9.0475686097,2.6553537962\C,6.5571
 421096,11.5297778704,5.5213391711\H,7.758060653,12.9354601417,4.430898
 9372\C,5.1427255749,5.564670929,11.1266251206\C,5.0835106671,7.0871674
 209,9.188255985\C,3.0170404011,8.2323205162,8.5409462502\C,0.929704750
 7,7.8383777492,9.8032673891\C,6.0427800893,10.2234626742,5.5999562074\
 H,5.8730067986,8.3628374968,4.5121795424\H,6.3403006,12.2366273972,6.3
 190619091\H,4.6328089056,5.0792570172,11.9483935192\C,6.4903685802,5.3
 839846109,10.9628246213\C,6.4932491509,6.8737866188,9.0591812039\C,4.3
 9302345,7.9709179412,8.3187362789\C,2.2580678937,9.1052822489,7.696443
 1331\C,0.2560734829,8.7183296035,8.9983078003\H,0.3986699563,7.3333020
 387,10.6030939468\C,5.2668153253,9.7956369418,6.7710713544\H,7.0383469
 255,4.7443203506,11.6491644094\C,7.1757763354,6.0429721892,9.908503880
 5\H,7.0356184315,7.412514061,8.2900970602\C,5.1316860594,8.5115966898,
 7.1609522812\H,2.7534524673,9.5681825254,6.8521656963\C,0.9287370655,9
 .3504678748,7.9188360238\H,-0.7977440452,8.919089601,9.17221278\H,4.83
 20651907,10.5890581289,7.3778965305\H,8.24716928,5.905031599,9.7897872
 947\H,5.6706946005,7.7586874899,6.5863914184\H,0.3824329506,10.0191833
 459,7.259013433\Version=NECSX-G03RevD.02\State=1-A\HF=-3079.8029617\R
 MSD=4.862e-09\RMSF=1.559e-06\Thermal=0.\Dipole=0.044477,-0.0156811,0.0
 407411\PG=C01 [X(C80H52)]\@

Archive entries for entry number 5 at B3LYP/6-31G*

GINC-NESH0\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C80H52\SUNOC175\04-Sep-2009\0\#b3
 lyp/6-31G* opt freq=noraman\Parent_systemn.bh.8611.log\0,1\C,-1.9987
 691209,-3.7925224093,0.0463533094\C,-1.5474666147,-5.0608334877,0.1258
 004097\C,-0.1284280999,-5.4347186123,0.1667060549\C,0.8788723115,-4.54
 24667804,0.586131615\C,2.2213684631,-4.876814325,0.5001617048\C,2.6301
 746415,-6.1277206407,-0.0032097463\C,1.6227470507,-7.0500599362,-0.340
 4593707\C,0.2755844367,-6.7118625864,-0.260576502\C,4.0380939431,-6.51
 16513719,-0.1778337176\C,6.1128344235,-2.0967428603,0.3429114644\C,6.0
 153516894,-3.5367024685,0.4275443834\C,5.2119995776,-4.2584438099,-0.4
 875071011\C,4.5649808053,-3.5648175651,-1.5406457302\C,4.5817490318,-2
 .1197042575,-1.5742200931\C,5.3178732046,-1.3854862997,-0.5988766452\C
 ,5.127364851,-5.7354510012,-0.3641106042\H,-2.2591176935,-5.884258418,
 0.0770702111\H,0.6023302409,-3.574998802,0.9948552659\H,2.9671275043,-
 4.1656541776,0.8364786065\H,1.905103711,-8.0383738673,-0.6966716327\H,
 -0.4783858695,-7.4358172179,-0.5612509824\H,4.2113049789,-7.5882802966
 ,-0.1774921111\C,7.0454575897,-1.4431605637,1.2112832035\C,6.743138006

5,-4.2089060552,1.4621088038\C,3.8734302648,-4.2637027216,-2.580428756
2\C,3.8171515024,-1.4721270371,-2.5983425583\H,6.0814050176,-6.2606237
675,-0.4263363311\C,5.2009013757,0.0794905089,-0.5827307554\C,5.084898
4113,0.8536063121,0.5219795934\C,4.813272488,2.2974451782,0.55943078\C
,3.890602233,2.7862316773,1.5296275017\C,3.5340904283,4.1865460109,1.5
603720987\C,4.0332931058,5.0668140392,0.5685022459\C,4.9932637234,4.59
7211636,-0.3587285206\C,5.4259473976,3.2177563473,-0.335787177\C,3.625
4922827,6.4949592133,0.5322342873\C,-1.3014099663,4.8644776601,-0.2955
702444\C,-1.2620385777,6.0437408189,0.4705800013\C,-0.0711637753,6.739
0694197,0.6464246826\C,1.1360697787,6.2760318481,0.0901619641\C,1.0852
98582,5.1294334876,-0.7214617836\C,-0.109609146,4.4496606759,-0.918244
634\C,2.3885462875,7.003109666,0.358976627\H,5.0995557448,0.3497295292
,1.4836740034\C,3.2669571229,1.9221080456,2.4875814121\C,2.6723967584,
4.6473707263,2.6065175176\C,5.5554838584,5.4722321387,-1.3434298754\C,
6.4946548545,2.8442474176,-1.2126577551\H,4.4316458702,7.2160174255,0.
674776092\H,-2.1755356703,6.4237032694,0.9199701512\H,-0.0664436273,7.
6485678237,1.2433066684\H,1.9906043342,4.7751846282,-1.2028348012\H,-0.
1216569881,3.5598550468,-1.5432564693\H,2.2846366994,8.0848375821,0.4
51055456\C,-3.6973211517,-2.4335027603,-1.1376475497\C,-5.0067809087,-
1.8352139592,-1.2436302534\C,-5.9964696487,-2.1265069917,-0.2737578286
\C,-5.7241335489,-3.083416863,0.733432931\C,-4.4080684476,-3.674646431
2,0.8507796938\C,-3.3932313321,-3.3233941315,-0.0746514927\C,-7.331750
273,-1.4732473711,-0.3125267763\C,-4.8457510802,2.0395252049,1.3439307
11\C,-5.8593648282,1.0187990314,1.2092035003\C,-6.6357229262,0.9452860
88,0.0275506086\C,-6.5086780691,1.9572625513,-0.9531494973\C,-5.504383
7215,2.9885685033,-0.8139989611\C,-4.6433588983,2.98818579,0.310639240
3\C,-3.5204174364,3.9441100408,0.4352191978\C,-2.5023705077,4.03419854
67,-0.4424481132\C,-7.605923668,-0.1603086832,-0.1906832047\C,-2.73189
81481,-2.1320686644,-2.1512040616\C,-5.2739841302,-0.9925229704,-2.368
5910139\C,-6.7235657748,-3.4627182991,1.6871297973\C,-4.1665332114,-4.
560628855,1.949866901\H,-8.1861082947,-2.1406759286,-0.436974508\C,-4.
0374528836,2.0367743365,2.5262204893\C,-6.0514629762,0.110971222,2.298
8396239\C,-7.3438184345,1.9797887115,-2.1171891067\C,-5.432482643,4.00
04557562,-1.8255201932\H,-3.4778866645,4.5377472456,1.3483854744\H,-8.
6538006275,0.1307821572,-0.2817184249\H,-1.253636874,-2.9992916257,-0.
00533891\H,5.0976611449,0.5659673581,-1.5477900496\H,-2.5087972176,3.3
681626991,-1.3049291942\C,3.1991827664,-3.5996842121,-3.5695276964\C,3.
1559202686,-2.181369296,-3.5667132967\C,7.589667001,-3.5340583518,2.3
010066492\C,7.7662294089,-2.1333180847,2.1514125462\C,6.5435783369,5.0
556043334,-2.1955725545\C,7.0407293581,3.7286664289,-2.1068786779\C,2.
1436732525,3.7907968631,3.5338829055\C,2.4291893127,2.4028083583,3.459
4200525\C,-7.2327714102,2.9628549652,-3.0647082469\C,-6.2672806909,3.9
94171862,-2.9115587352\C,-5.2822893053,0.1711573621,3.4298937156\C,-4.
2489644733,1.1395594655,3.5393122777\C,-6.4594073703,-4.3524904585,2.6
943166466\C,-5.1553383936,-4.8980842725,2.8359443443\C,-4.3186280346,-
0.7262414877,-3.3128089088\C,-3.0247765531,-1.2994780907,-3.1992352881
\H,7.2046171077,-0.3781912522,1.0962718732\H,6.6168561719,-5.280582836
5,1.5721457478\H,3.8987939418,-5.3465587733,-2.5745812652\H,3.75471056
8,-0.391148912,-2.6146421583\H,3.4536347529,0.8563234763,2.4449597724\H,
2.4450438827,5.704929768,2.6559679021\H,5.1830814254,6.4893931902,-1.
4049666666\H,6.8983582783,1.8418678348,-1.1430237919\H,-1.7569990955,
-2.6040676344,-2.1026473444\H,-6.2652696841,-0.5727357126,-2.476551174
1\H,-7.7133762339,-3.0259527773,1.6053080809\H,-3.1680894713,-4.958451
9393,2.0833208185\H,-3.2345797151,2.7600412637,2.614393342\H,-6.833486
3324,-0.6335134712,2.2194196903\H,-8.0865660107,1.1983911158,-2.241429
8343\H,-4.7053286443,4.79538654,-1.7084935808\H,2.6908076773,-4.156685
1302,-4.3517713717\H,2.5989209405,-1.6549131067,-4.3371830057\H,8.1397
421851,-4.071037884,3.0690991859\H,8.4783851812,-1.6073306719,2.781467
637\H,6.9599601812,5.7430828383,-2.9269452666\H,7.8606890788,3.4144662
243,-2.7470369605\H,1.4982690044,4.1704237931,4.3213148031\H,1.9833109
479,1.7185912481,4.1763212729\H,-7.8888916652,2.9605864759,-3.93113940
28\H,-6.1965600163,4.7825454956,-3.6561327153\H,-5.4559645404,-0.53006
82387,4.2414271817\H,-3.6251574736,1.1667486064,4.4288187655\H,-7.2410

322159,-4.6280237424,3.3973513707\H,-4.9393551203,-5.5744395211,3.6586
851518\H,-4.5559488296,-0.0847048771,-4.1570389376\H,-2.2733860024,-1.
0949952783,-3.9573760997\\Version=NECSX-G03RevD.02\State=1-A\HF=-3079.
8031999\RMSD=5.546e-09\RMSF=1.304e-06\Thermal=0.\Dipole=-0.0397078,0.0
127469,0.0073317\PG=C01 [X(C80H52)]\\@

Archive entries for entry number 6 at B3LYP/6-31G*

GINC-NESHO\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C80H52\SUNOC175\10-Sep-2009\0\\#b3
lyp/6-31G* opt freq=norman\parent_systemn.bh.5144.log\\0,1\C,2.35002
29355,3.6824006795,0.1894791063\C,1.979687266,4.9780565883,0.242347214
7\C,0.5866440109,5.4413262634,0.2086442455\C,0.2364497783,6.6886790302
,0.755129891\C,-1.0906498751,7.1051217794,0.8030440833\C,-2.1311909039
,6.2948999201,0.3126743789\C,-1.7706576762,5.0759971988,-0.2957145812\
C,-0.4483126645,4.6645567838,-0.3486026161\C,-3.5217424285,6.759610754
6,0.4334652771\C,-4.4894076292,2.294806654,1.323183644\C,-4.4202785309
,3.7368731763,1.4452551217\C,-4.8081157474,4.5622580146,0.3650587236\C
, -5.3516568649,3.9774245924,-0.8020861039\C,-5.4743462183,2.5433063483
, -0.9059654151\C,-5.0300412873,1.7062896506,0.1504739327\C,-4.66403077
44,6.0421251114,0.4418753195\H,2.7399456721,5.7465304436,0.377626504\H
,1.0145545522,7.3271391846,1.1673393722\H,-1.3320839439,8.0682939633,1.
2475045689\H,-2.5343554478,4.455399133,-0.7484894371\H,-0.2074700477,
3.7310191839,-0.8484267743\H,-3.6263848841,7.8384177003,0.5536330828\C
, -3.9413507363,1.5134671499,2.3929686925\C,-3.9324495738,4.2947717955,
2.6715174089\C,-5.7695817354,4.7815465316,-1.9101678969\C,-6.047556199
7,2.0051623323,-2.1021576974\H,-5.595282268,6.6071217812,0.5078487584\
C,-5.0544836486,0.2394207907,-0.05304231\C,-5.5448807203,-0.7019352386
,0.776108983\C,-5.3955017992,-2.1574354784,0.5357470764\C,-4.803960605
3,-2.9662264159,1.541329865\C,-4.4366105677,-4.3339240544,1.2501557497
\C,-4.6625490019,-4.869098995,-0.0397615895\C,-5.3752437972,-4.1092838
777,-0.9936638814\C,-5.7666661379,-2.7489925729,-0.6978287326\C,-4.195
8597443,-6.239647126,-0.3879736621\C,0.8266508909,-4.5171620837,-0.765
8988439\C,0.7652166864,-5.9213021562,-0.6747770869\C,-0.4570987678,-6.
5796332988,-0.6417848025\C,-1.6810846858,-5.8797801203,-0.6880760105\C
, -1.6174431799,-4.4787034664,-0.8064972111\C,-0.395848625,-3.822158740
9,-0.8416629022\C,-2.9343119736,-6.6467973683,-0.6389201654\H,-6.01107
31462,-0.3881717228,1.7084765705\C,-4.5161165454,-2.4601943802,2.85003
95467\C,-3.8230457298,-5.1099323941,2.2846044543\C,-5.7046530417,-4.65
0287624,-2.2787074032\C,-6.5533312943,-2.0535078991,-1.6727587077\H,-4
.9727515524,-7.0039336552,-0.4485265371\H,1.6810674616,-6.5043445203,-
0.6328755483\H,-0.4734230842,-7.6651507655,-0.571258646\H,-2.529250051
3,-3.9002518611,-0.884002057\H,-0.3792586675,-2.7384233175,-0.93033236
71\H,-2.8056409404,-7.7122363992,-0.8325559619\C,4.7277399336,3.491260
1284,-0.6827978863\C,5.9973393853,2.796112709,-0.6732730689\C,6.221557
4618,1.7172378644,0.2166768297\C,5.2369813114,1.3939945221,1.181867247
4\C,3.973576418,2.0926150346,1.1816200545\C,3.7118049449,3.1136198413,
0.2316951631\C,7.5019325049,0.9685117278,0.1324507473\C,5.4795386751,-
3.4403506293,0.3864583226\C,6.556298649,-2.4874502201,0.5181866271\C,6
.6386274231,-1.3766608872,-0.3578230512\C,5.7555364973,-1.295533554,-1
.4605875069\C,4.6930026794,-2.2670051885,-1.6151271876\C,4.5131042627,
-3.2876107683,-0.6436772496\C,3.3356832025,-4.1759802176,-0.6654974947
\C,2.0647755314,-3.7371208266,-0.7846880984\C,7.6789301551,-0.34469695
55,-0.1129224174\C,4.5266797583,4.5060463653,-1.6732164316\C,6.9959507
015,3.199382497,-1.6182957447\C,5.4657330279,0.4145779874,2.1996085934
\C,3.0100017395,1.7491993741,2.1831703623\H,8.4079238792,1.5625774366,
0.2607321388\C,5.3936336407,-4.4931902989,1.3523984427\C,7.4927853509,
-2.6672610738,1.5864917956\C,5.9062527373,-0.2909835293,-2.4696053812\
C,3.8777046275,-2.1859826363,-2.7909817818\H,3.5165905785,-5.239033941
6,-0.5160089039\H,8.7096853488,-0.7022948601,-0.1058780894\H,1.5549591
835,2.937577229,0.1607706893\H,-4.6006107023,-0.1040290121,-0.98295971

79\H,1.9128159888,-2.6630175082,-0.8788982042\C,-6.3055310608,4.222139
7318,-3.0400351731\C,-6.4502190127,2.8122604449,-3.1345778171\C,-3.481
4377272,3.5032821894,3.6921197013\C,-3.457115593,2.0910203272,3.536019
2731\C,-3.9375839796,-3.2428314823,3.8146638192\C,-3.585791272,-4.5887
730032,3.5283090024\C,-6.8858380353,-2.6262551548,-2.8720119992\C,-6.4
346835271,-3.9365276087,-3.1907446828\C,6.7744102691,4.2091999064,-2.5
167216508\C,5.5140415758,4.8630152891,-2.5531678804\C,4.5130501132,0.1
134300149,3.1362151814\C,3.2622985567,0.7851946223,3.1235520331\C,4.06
16747837,-1.2080851244,-3.7319662664\C,5.0859955823,-0.2391989831,-3.5
638910285\C,6.3239212761,-4.6397044045,2.3483438758\C,7.3943897338,-3.
7146729544,2.4645577373\H,-3.8865821115,0.4396980099,2.2737932019\H,-3
.922082166,5.373448488,2.7744407764\H,-5.64632343,5.8575830999,-1.8431
341362\H,-6.1676326894,0.9313425559,-2.1905892805\H,-4.778598221,-1.43
67029901,3.0907185252\H,-3.5519665457,-6.1359546895,2.0630962264\H,-5.
3656644716,-5.6532114879,-2.5168655443\H,-6.9190037142,-1.063694796,-1
.4265638552\H,3.5590425349,4.9887314463,-1.7298292098\H,7.9492584169,2
.6817300922,-1.6219667052\H,6.4259203249,-0.083429619,2.232040108\H,2.
0725041348,2.2932245594,2.2146508459\H,4.5652158718,-5.1904142257,1.30
05838895\H,8.2989877703,-1.9504611041,1.7012256396\H,6.7087384479,0.42
78230705,-2.3666031952\H,3.1193171213,-2.9427745028,-2.9479962708\H,-6
.6193328511,4.8544489624,-3.8661451325\H,-6.8808688609,2.3732309303,-4
.0305093639\H,-3.1194828581,3.953337122,4.6125548606\H,-3.043178579,1.
4674178025,4.3240469951\H,-3.7472135813,-2.8334058499,4.8031016794\H,-
3.1272350002,-5.2031244829,4.2983360619\H,-7.5024331024,-2.0810165355,
-3.5816002881\H,-6.6829831368,-4.3741356853,-4.1538929462\H,7.55518556
41,4.4980761528,-3.2152971636\H,5.3284994333,5.6383713719,-3.291648127
1\H,4.7197830992,-0.6330321031,3.8981465468\H,2.5136578746,0.549788384
5,3.8752806797\H,3.4364633875,-1.1864728503,-4.6206398718\H,5.23347009
12,0.531246986,-4.3157326098\H,6.2362012485,-5.4577632187,3.0582061027
\H,8.12753291,-3.8314363171,3.2581740144\\Version=NECSX-G03RevD.02\Sta
te=1-A\HF=-3079.8030315\RMSD=9.673e-09\RMSF=3.405e-06\Thermal=0.\Dipol
e=0.0209152,-0.0315591,0.0684155\PG=C01 [X(C80H52)]\@

Archive entries for entry number 7 at B3LYP/6-31G*

GINC-NESH0\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C80H52\SUNOC175\08-Sep-2009\0\#b3
lyp/6-31G* opt freq=norman\parent_systemn.bh.7575.log\0,1\C,-1.4369
03373,-3.8991808821,-0.1230863516\C,-0.8532242973,-5.1150883897,-0.125
9612432\C,0.5942248185,-5.3520147759,-0.0736918816\C,1.50733803,-4.388
8081423,0.4008222343\C,2.8761396815,-4.6013725468,0.3471364907\C,3.408
8283656,-5.7961449273,-0.1779909346\C,2.495845012,-6.7873810226,-0.582
3531554\C,1.122531774,-6.5710555154,-0.5342548148\C,4.8492382922,-6.06
12639523,-0.3054114009\C,6.4128426668,-1.5732952239,0.7517324634\C,6.4
599846412,-3.0153223836,0.703157551\C,5.8587629888,-3.7126376202,-0.37
20231932\C,5.2888696664,-2.9856819428,-1.4442882254\C,5.2293720874,-1.
5393677845,-1.3920892424\C,5.7579575789,-0.8476512416,-0.2741026301\C,
5.8852612115,-5.1990944305,-0.3735902908\H,-1.4756231407,-6.0011782163
, -0.2455208243\H,1.1360640641,-3.4635623998,0.8316123979\H,3.545077821
, -3.8392497437,0.7291634497\H,2.8740845017,-7.734523773,-0.9608242953\H,
0.444331966,-7.3475782121,-0.8807008635\H,5.1017181023,-7.1198027759
, -0.3749025082\C,6.9928257253,-0.9170348905,1.8844694769\C,7.083778561
1,-3.7115973935,1.787447033\C,4.7666588318,-3.6447970557,-2.6035621408
\C,4.6537761844,-0.8509124434,-2.5102171539\H,6.8787927,-5.6466310149,
-0.4299348321\C,5.6110699384,0.6225602586,-0.1272705047\C,4.4184978746
,1.2389867013,-0.0628650803\C,4.1403370609,2.67654524,0.1655558397\C,3
.3316319694,3.0198759885,1.2778305042\C,2.9038003146,4.3831858308,1.48
30704652\C,3.2749066706,5.3841010083,0.5522980719\C,4.1368113325,5.055
4051726,-0.5200394767\C,4.5783083095,3.6909923622,-0.7200320969\C,2.80
34339075,6.7859010001,0.7131569656\C,-1.9942690777,4.8525017303,-0.081
7790438\C,-2.0055788972,5.9092803453,0.8475255086\C,-0.8744097901,6.69
22347653,1.0497276262\C,0.323297616,6.4403706084,0.3545826757\C,0.3137

198446,5.4280404295,-0.6201420711\C,-0.8237164492,4.6623600653,-0.8393
505061\C,1.5319167953,7.2290149708,0.6563481485\H,3.5306552855,0.60841
7804,-0.130223963\C,2.9412542639,2.0341216112,2.2404327506\C,2.1252965
788,4.6782306941,2.6476997359\C,4.558956909,6.0512450013,-1.4589803182
\C,5.4093575914,3.4152692735,-1.853791265\H,3.5765882293,7.5293190239,
0.9130579648\H,-2.9102813471,6.1212115056,1.4109553935\H,-0.9066878659
,7.4997898923,1.7779540925\H,1.20646221,5.2440166881,-1.2080472196\H,-
0.8017626935,3.8752724704,-1.5894065615\H,1.3612819889,8.2813936065,0.
8859896369\C,-3.8488733249,-4.1286779834,0.6428775481\C,-5.2287405045,
-3.7048252746,0.5370359345\C,-5.6092848279,-2.7176479622,-0.4040935\C,
-4.6489506618,-2.2200264335,-1.3186208975\C,-3.2747080097,-2.653156884
9,-1.2264521781\C,-2.8749528252,-3.583844736,-0.2323163029\C,-7.022116
7426,-2.2564388784,-0.4358875211\C,-5.0928216489,1.4854308884,1.442592
1607\C,-5.9416755866,0.3342064586,1.2377122616\C,-6.7031665037,0.21875
83519,0.0496279966\C,-6.7414715482,1.3020704726,-0.8600784797\C,-5.908
9099365,2.4652852246,-0.6474915134\C,-5.0409667553,2.5182403726,0.4717
732486\C,-4.0520508761,3.6034203795,0.6441965335\C,-3.1044223032,3.911
8567665,-0.2636149543\C,-7.4896835626,-1.0068326591,-0.2485438069\C,-3
.5097821986,-5.0534114977,1.6826121073\C,-6.1837858599,-4.2802969686,1
.4368477613\C,-5.0043439375,-1.3268360926,-2.3782984545\C,-2.340672042
7,-2.1478262919,-2.1870894307\H,-7.7687967295,-3.0317322841,-0.6150053
114\C,-4.2857177725,1.5251325216,2.6251541084\C,-5.9899686106,-0.66087
50439,2.2650479753\C,-7.5764896795,1.2727371513,-2.0239341498\C,-6.010
8808695,3.5465363769,-1.5812702804\H,-4.0302937836,4.1022015268,1.6123
320438\H,-8.5678517789,-0.8712555815,-0.3481596189\H,-0.7837834085,-3.
0274345076,-0.1018710768\H,6.519770203,1.2086840847,0.0105822861\H,-3.
0816752058,3.3422375551,-1.1920910528\C,1.7714710396,3.7026652934,3.54
1235959\C,2.1809218039,2.3586839701,3.3325709223\C,5.3755726802,5.7443
575031,-2.5146230313\C,5.8040632213,4.404368674,-2.7156687781\C,7.6042
788172,-1.6219377934,2.8879847772\C,7.6506378017,-3.0412793381,2.83919
44344\C,4.1665938232,-1.524536628,-3.5980297084\C,4.2221308972,-2.9436
490644,-3.6451545\C,-7.6310692968,2.3255847801,-2.8987124527\C,-6.8445
885569,3.485873719,-2.6667043983\C,-5.2329015175,-0.5599742516,3.40127
3624\C,-4.355623981,0.5427671754,3.5772642518\C,-4.0759762792,-0.8608
287108,-3.2705767456\C,-2.7210579422,-1.2723369378,-3.1699096874\C,-5.
8202591591,-5.1999203107,2.3845652733\C,-4.458265205,-5.579874815,2.51
93028859\H,6.9338466898,0.1638100407,1.9510172726\H,7.0914873889,-4.79
63844132,1.7704416934\H,4.8218053045,-4.7258678447,-2.6476513391\H,4.6
212676045,0.2314376316,-2.491392434\H,3.2864651696,1.0140865354,2.1119
679225\H,1.8243857529,5.7042058629,2.8204835565\H,4.2073172651,7.06913
12852,-1.3258803689\H,5.7292635563,2.3949120692,-2.0269106277\H,-2.469
8981943,-5.3262352125,1.8124955701\H,-7.220820728,-3.9697228665,1.3649
386927\H,-6.0396969381,-1.0302444382,-2.4788164976\H,-1.3142971981,-2.
4955155472,-2.1526948079\H,-3.5987480229,2.351689655,2.7656526441\H,-6
.6530541454,-1.5063366409,2.1336296274\H,-8.1852329326,0.3933813946,-2
.2071936084\H,-5.4215185118,4.4380564455,-1.4024008408\H,1.1849691396,
3.9579814816,4.4197359718\H,1.9051727573,1.5913645751,4.0509559714\H,5
.6853799796,6.5210201618,-3.2086508789\H,6.4372217781,4.1623404333,-3.
5650883451\H,8.0421326612,-1.0963884903,3.7323200366\H,8.1238440185,-3
.5940414647,3.6462806463\H,3.7470913016,-0.972025502,-4.4345899883\H,3
.8411359578,-3.4711402586,-4.51546161\H,-8.284260156,2.2792059576,-3.7
660947343\H,-6.909877422,4.3284864933,-3.3497830312\H,-5.2958767174,-1
.330045301,4.1651198927\H,-3.7380878852,0.605885592,4.4693557074\H,-4.
3807840193,-0.1855712099,-4.0653684869\H,-1.990077518,-0.9108041832,-3
.8883059547\H,-6.569399241,-5.6246051638,3.0475596677\H,-4.1668521644,
-6.2794947429,3.2981382104\\Version=NECSX-G03RevD.02\State=1-A\HF=-307
9.8029713\RMSE=6.204e-09\RMSE=6.932e-06\Thermal=0.\Dipole=0.0524769,0.
0471072,0.0968108\PG=C01 [X(C8OH52)]\@

Archive entries for entry number 8 at B3LYP/6-31G*

```
GINC-NESH2\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C80H52\SUNOC175\04-Sep-2009\0\#b3
lyp/6-31G* opt freq=noraman\parent_systemn.bh.10313.log\0,1\C,1.9074
012259,4.1852569161,0.4908242151\C,2.9019494983,4.1694675297,-0.416826
3135\C,4.1182725223,3.3289822845,-0.3303858874\C,5.0506455505,3.462426
5975,0.7266306327\C,6.1935813841,2.5783375162,0.7941354036\C,6.3884318
206,1.5800608425,-0.1896629569\C,5.5052500826,1.5075988557,-1.29375012
5\C,4.353365133,2.3774604876,-1.3531219635\C,7.5585859525,0.6687439449
,-0.0739753859\C,5.0505079142,-3.4627686815,-0.7264962079\C,6.19349214
97,-2.5787442498,-0.7940296083\C,6.3883482668,-1.5803893396,0.18968841
03\C,5.5051225081,-1.5077846771,1.2937299544\C,4.3531920435,-2.3775836
361,1.3531306859\C,4.1180955667,-3.3291837069,0.330468063\C,7.55855112
51,-0.6691384468,0.0739790679\H,2.7754449218,4.7442953686,-1.334599277
6\C,4.9192042555,4.4738527136,1.7326216731\C,7.1073160773,2.7387267221
,1.8859217584\C,5.7245760154,0.6063156547,-2.3835201468\C,3.4502059091
,2.2305519368,-2.4550399536\H,8.5364724915,1.1532154233,-0.1000748371\C
,4.9190601245,-4.4742793398,-1.7324014319\C,7.1072718667,-2.739284409
1,-1.8857563492\C,5.7244410573,-0.6064038959,2.3834207881\C,3.44999161
83,-2.2305278772,2.4549952977\H,8.5364125143,-1.1536592483,0.100107382
7\C,2.9017240383,-4.169596937,0.4169252569\C,1.907208902,-4.185396812,
-0.4907614103\C,0.6400966347,-4.9160239485,-0.3577721994\C,-0.51364133
32,-4.4025063376,-0.9777220966\C,-1.759432709,-4.9861726023,-0.7848870
607\C,-1.9022544953,-6.1310932214,0.0180976698\C,-0.7364905029,-6.6938
449653,0.5699942529\C,0.5060817724,-6.0940995457,0.3992177638\C,-3.210
080298,-6.7566861134,0.2823806043\C,-5.1486004373,-1.8529144667,0.5925
627504\C,-5.8527937912,-2.6869944544,-0.3196626279\C,-5.5693337926,-4.
103813402,-0.3665650108\C,-4.6675406124,-4.6877144035,0.5537371178\C,-
4.0913424837,-3.8853845551,1.5692347333\C,-4.2990773524,-2.4548396494,
1.5656499127\C,-4.3955671076,-6.1466435779,0.481861523\H,1.9911950588,
-3.5369822424,-1.3625738215\H,-0.4305944819,-3.5113927985,-1.595456922
1\H,-2.6335656222,-4.5561153573,-1.2622883748\H,-0.8139840583,-7.60488
66212,1.1594879033\H,1.3864320241,-6.5488347546,0.8452612087\H,-3.1986
730318,-7.8452835154,0.3478401042\C,-6.8701759768,-2.185481109,-1.1935
309378\C,-6.2157400373,-4.8959337607,-1.3695285434\C,-3.2929315674,-4.
4555151432,2.6120520419\C,-3.602867212,-1.6814110458,2.5507264073\H,-5
.2619236845,-6.7957535682,0.6173795337\C,-0.5134537083,4.4024687418,0.
9777192307\C,-1.7592083938,4.9862093884,0.7848716894\C,-1.901944272,6.
1311753953,-0.0180636333\C,-0.7361326809,6.693894523,-0.5698928008\C,0
.5064033911,6.0940786525,-0.3991009471\C,0.640331766,4.9159580594,0.35
78342299\C,-3.2097297559,6.7568438776,-0.2823670708\C,-5.8526764522,2.
6872872878,0.3195400861\C,-5.5691464465,4.1040912899,0.3664637059\C,-4
.6672916882,4.6879542358,-0.5538019996\C,-4.0910994569,3.8856037486,-1
.5692869971\C,-4.2989061537,2.4550689553,-1.5657202332\C,-5.1484927801
,1.8531788768,-0.5926666063\C,-5.2392792359,0.3867933506,-0.5555495111
\C,-5.2393177045,-0.3865247826,0.5554389336\C,-4.3952425306,6.14686796
01,-0.4818971387\H,-0.4304739533,3.5113193481,1.5954113555\H,-2.633380
1206,4.5561725084,1.2622203838\H,-0.8135597417,7.6049678072,-1.1593463
243\H,1.3867920895,6.5487898906,-0.8450929454\H,-3.1982638679,7.845442
4274,-0.347797571\C,-6.8701123854,2.1858179263,1.1933710651\C,-6.21554
58826,4.8962361263,1.3694122319\C,-3.2926228215,4.4557018708,-2.612071
859\C,-3.6026990139,1.681612748,-2.5507772332\H,-5.1967126203,-0.11974
6122,-1.5148113124\H,-5.261561527,6.7960260933,-0.6174248217\H,1.99132
11307,3.5367801769,1.3625967888\H,2.7751545538,-4.7443520612,1.3347347
437\H,-5.1967624082,0.1200137192,1.5147017616\C,-2.6907318614,-3.67881
34954,3.5645199052\C,-2.8325734011,-2.267570912,3.5204447637\C,-7.1489
269358,-4.360852207,-2.2174257088\C,-7.5025587996,-2.9902752733,-2.105
948717\C,-2.6904282951,3.6789770301,-3.5645240654\C,-2.8323416467,2.26
7741204,-3.5204640463\C,-7.1487880729,4.3611948285,2.2172739631\C,-7.5
```



```
024850762,2.9906365992,2.1057742556\C,4.8549803698,0.5262966077,-3.438
1100971\C,3.6906446427,1.339401865,-3.4669157475\C,6.9358519397,3.7140
817705,2.8323284901\C,5.8279808477,4.600235625,2.7497460457\C,6.935800
7028,-3.7147170685,-2.8320818518\C,5.8278777279,-4.6008034786,-2.74947
15316\C,4.8548028711,-0.5262440763,3.4379650285\C,3.6904288236,-1.3392
937237,3.4667976216\H,4.0820063222,5.1589402317,1.6680475209\H,7.95937
23928,2.0702053182,1.9550982022\H,6.6077895616,-0.0186419543,-2.367791
4655\H,2.5501615791,2.8349339818,-2.4774987127\H,4.0818237278,-5.15931
75496,-1.6678031808\H,7.9593688751,-2.0708168991,-1.9549524315\H,6.607
682039,0.0185155128,2.367667285\H,2.549916567,-2.8348634776,2.47747108
37\H,-7.1646274679,-1.1469973043,-1.1058629423\H,-5.9531614506,-5.9457
386843,-1.4475456217\H,-3.1765716201,-5.5319187756,2.6396737702\H,-3.6
794296959,-0.6014242443,2.5335401766\H,-7.1646128451,1.147349521,1.105
6853494\H,-5.9529167056,5.9460271455,1.4474465222\H,-3.1762078045,5.53
20997799,-2.6396816999\H,-3.6793154647,0.6016296217,-2.533601253\H,-2.
0977020261,-4.1402448115,4.3494676118\H,-2.3301668414,-1.649072252,4.2
593573652\H,-7.6321073906,-4.986734252,-2.9628755234\H,-8.2809539455,-
2.578882102,-2.742859628\H,-2.0973474133,4.1403843611,-4.349447303\H,-
2.3299395535,1.6492227945,-4.2593631546\H,-7.6319616796,4.9870951882,2
.962712834\H,-8.280921822,2.5792773487,2.7426562445\H,5.0517030156,-0.
1678013477,-4.250596596\H,2.9906458627,1.2530662655,-4.2937855745\H,7.
6514964125,3.8172599526,3.6437478336\H,5.706225406,5.3832308756,3.4934
205551\H,7.6514790955,-3.8180087659,-3.6434568271\H,5.7061161594,-5.38
38606918,-3.4930797959\H,5.0515206799,0.1679237042,4.2503930531\H,2.99
03974258,-1.252846183,4.2936281269\Version=NECSX-G03RevD.02\State=1-A
\HF=-3079.8027398\RMSD=8.860e-09\RMSF=4.225e-06\Thermal=0.\Dipole=-0.0
299736,0.0000277,-0.0000087\PG=C01 [X(C80H52)]\@
```

Archive entries for entry number 9 at B3LYP/6-31G*

```
GINC-NESH0\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C80H52\SUNOC175\04-Sep-2009\0\#b3
lyp/6-31G* opt freq=norman\Parent_systemn.bh.9529.log\0,1\C,3.32217
90837,-4.2558051201,0.3531135493\C,2.053257508,-3.8165098265,0.2380654
734\C,0.817100705,-4.6027498603,0.2165459913\C,-0.3631115917,-3.981440
8861,-0.2340822478\C,-1.5812895746,-4.6448096158,-0.2431654731\C,-1.68
5514253,-5.9698493482,0.2199043535\C,-0.4973478999,-6.6060636053,0.633
3187379\C,0.7230224548,-5.9411792189,0.6410425702\C,-2.951795505,-6.71
38298453,0.2946217165\C,-5.857065004,-2.9857606672,-0.8115468386\C,-5.
4481256006,-4.3696248708,-0.7607668551\C,-4.6970546769,-4.8503831611,0
.3383245393\C,-4.4355690541,-3.9934918926,1.4337171766\C,-4.8271999753
,-2.6005646238,1.3757168994\C,-5.4976672841,-2.0999136862,0.2327602515
\C,-4.22241014,-6.2593995503,0.3318097881\H,1.9054314578,-2.7424764434
,0.1289349624\H,-0.3150454558,-2.953447979,-0.5856252529\H,-2.46070964
69,-4.1317297359,-0.6124011782\H,-0.5436898932,-7.6355866384,0.9819546
362\H,1.6074157746,-6.4563481502,1.0061494358\H,-2.8282845851,-7.79607
43003,0.3452984759\C,-6.5772540622,-2.5352628887,-1.9641362375\C,-5.77
93155474,-5.2159244366,-1.8669555605\C,-3.7847770716,-4.4668784757,2.6
182288061\C,-4.5364767674,-1.7738354551,2.5104593454\H,-5.0049010278,-
7.019560934,0.348909781\C,-5.7947055249,-0.650472218,0.0847716226\C,-4
.8273420654,0.2781194451,0.0061698131\C,-4.9516280258,1.7433030762,-0.
1834698273\C,-4.2953803549,2.3205071293,-1.2991588084\C,-4.2067540072,
3.754196973,-1.439690134\C,-4.7518818929,4.5938098603,-0.4373496367\C,
-5.4827140614,4.020244068,0.630408503\C,-5.5927933637,2.5820861128,0.7
600969736\C,-4.598023977,6.0703889111,-0.5036678689\C,0.6433412329,5.4
797784362,-0.1638984712\C,0.3011811983,6.7228956428,-0.7246163809\C,-1
.0243327517,7.1422208641,-0.7864214475\C,-2.0702005484,6.3392746669,-0
.295458712\C,-1.7167656325,5.1317536224,0.3388593323\C,-0.3958988619,4
.7164966718,0.4045438944\C,-3.4595791144,6.7942982954,-0.4561833818\H,
-3.797415832,-0.0810335124,0.049441911\C,-3.7201587246,1.5014250709,-2
.3231515326\C,-3.5639085448,4.2809395169,-2.6044933124\C,-6.0918397472
```

,4.8409191716,1.6341312503\C,-6.3112619797,2.0636164069,1.8858245257\H
 ,-5.5257923243,6.6365280678,-0.5965314468\H,1.0834899031,7.3525682147,
 -1.1423166498\H,-1.2607878036,8.0987379534,-1.2475904317\H,-2.48713166
 75,4.5207385958,0.7947281168\H,-0.1591702522,3.7892989116,0.9181562156
 \H,-3.5679877166,7.8722100267,-0.5803166871\C,4.6006404116,-2.31251025
 67,1.3334154064\C,5.6803926079,-1.3515173977,1.2463485748\C,6.62126536
 29,-1.4324406525,0.1917800279\C,6.5832367412,-2.5417760535,-0.69064379
 17\C,5.5096711468,-3.5029673878,-0.6026792698\C,4.4908393268,-3.347247
 1285,0.370414933\C,7.6675483734,-0.3981913874,-0.0041982059\C,3.983983
 1943,2.1137890778,-1.2113953237\C,5.2390223073,1.4005695798,-1.2363722
 489\C,6.2359685234,1.6938759497,-0.274389039\C,6.0327615769,2.76003208
 78,0.6366755185\C,4.7719322157,3.4702104354,0.6698409067\C,3.742621522
 1,3.1199145657,-0.2403209247\C,2.3875101531,3.7027749685,-0.1741002711
 \C,2.0317651736,5.0031889835,-0.2059714656\C,7.5045092566,0.9249187893
 ,-0.2075387122\C,3.6912573899,-2.2048832923,2.4364825583\C,5.781584429
 4,-0.3552764901,2.2695366152\C,7.5611676555,-2.7178399786,-1.721937866
 2\C,5.4753227013,-4.5694061816,-1.5562174878\H,8.6958460264,-0.7615962
 75,-0.015364578\C,3.0072119277,1.8002508155,-2.2099901491\C,5.44652234
 51,0.4363270877,-2.2731586965\C,7.0425633167,3.132306721,1.5825287028\H
 ,4.5915270364,4.4701518972,1.679211909\H,1.5838125516,2.9670503508,-0
 .149031693\H,8.418491572,1.5117418741,-0.3075946056\H,3.519009043,-5.3
 273633561,0.388348715\H,-6.8374349752,-0.3517566204,-0.0267706491\H,2.
 7995579457,5.7646632835,-0.3384378927\C,-3.5310974587,-3.6392090541,3.
 6783204027\C,-3.9126337929,-2.2714518569,3.6228508529\C,-6.4932004183,
 -4.7488018214,-2.9388691716\C,-6.8992189915,-3.3876270426,-2.987520300
 5\C,-3.1015126355,2.0490086315,-3.4161166982\C,-3.0269711147,3.4602164
 375,-3.560715191\C,-6.9003165211,2.888484531,2.8071817144\C,-6.7901883
 026,4.2996092239,2.6801142902\C,4.8854313498,-0.2883149991,3.301738768
 1\C,3.8230430696,-1.227412033,3.3860012025\C,7.5079707157,-3.773957509
 5,-2.5941625401\C,6.4468605249,-4.7139835403,-2.5118121803\C,6.8405144
 495,4.1281627356,2.5010553226\C,5.5897459854,4.7984716478,2.5580378374
 \C,4.4817086715,0.1639506715,-3.2062902498\C,3.2395100815,0.8506868416
 ,-3.1700874185\H,-6.8643086709,-1.4909940974,-2.0259772285\H,-5.444181
 018,-6.2476747159,-1.8488121376\H,-3.5026714671,-5.5119878581,2.666024
 759\H,-4.8330926967,-0.7326166335,2.4830496317\H,-3.8095904365,0.42350
 84608,-2.239541688\H,-3.5163103457,5.3565716814,-2.7245614244\H,-5.984
 020075,5.9176700384,1.5581294981\H,-6.3906746908,0.9896654132,2.001026
 2542\H,2.8983906464,-2.9372247498,2.5260272488\H,6.6054710962,0.345192
 0058,2.228832469\H,8.3626907343,-1.9927984925,-1.8145040354\H,4.650381
 3206,-5.2728364661,-1.5242007114\H,2.0762543762,2.3562030361,-2.223085
 2265\H,6.4003654519,-0.0725311724,-2.3237172419\H,7.9883568608,2.60145
 48223,1.5721150503\H,3.6307621086,4.9643372974,1.7516643672\H,-3.04448
 43331,-4.0289664202,4.5683441386\H,-3.7173949796,-1.6212131225,4.47143
 50547\H,-6.7389755803,-5.4147912581,-3.7616104436\H,-7.4540659792,-3.0
 205762991,-3.8467298958\H,-2.682178137,1.4040914676,-4.1837677999\H,-2
 .5508642876,3.8884404388,-4.4386300717\H,-7.443697336,2.4632164725,3.6
 467176134\H,-7.2497628252,4.946814059,3.4222336473\H,4.9965238328,0.47
 50891205,4.0668901935\H,3.1256537909,-1.1822253295,4.2183183004\H,8.27
 1981635,-3.8866680059,-3.3587738226\H,6.3996126569,-5.539596489,-3.216
 7367956\H,7.6296308531,4.3930660967,3.1997556569\H,5.4199647126,5.5630
 186405,3.3114411479\H,4.6723932555,-0.5701771972,-3.9842473423\H,2.481
 9471282,0.6387236178,-3.9199410782\\Version=NECSX-G03RevD.02\\State=1-A
 \HF=-3079.8026661\\RMSD=7.654e-09\\RMSF=2.797e-06\\Thermal=0.\\Dipole=-0.0
 357297,0.0071559,-0.1350556\\PG=C01 [X(C80H52)]\\@

Archive entries for entry number 10 at B3LYP/6-31G*

GINC-NESH0\FOpt\RB3LYP\6-31G(d)\C80H52\SUNOC175\15-Sep-2009\0\\#b3
 lyp/6-31G* opt freq=norman\parent_systemn.bh.5141.log\\0,1\C,-4.5966
 940282,0.789335064,-0.0072040533\C,-5.6788344018,-0.0015835168,0.10270

87953\C,-5.5945049711,-1.470393343,0.2891941593\C,-4.8874954498,-2.037
4120462,1.3797807849\C,-4.7252259041,-3.4739562451,1.4709579377\C,-5.2
657071213,-4.3148022734,0.4688992609\C,-6.0468317843,-3.7524802877,-0.
5685222107\C,-6.2143206996,-2.3216269843,-0.6595994809\C,-5.0753232553
, -5.7887009198,0.5206801331\C,-0.1722532961,-6.0591031703,0.6215597618
\C,-1.4593256131,-6.5575604254,0.7876363902\C,-2.5665024598,-5.9481911
43,0.1683581319\C,-2.3196496112,-4.86139626,-0.6888490969\C,-1.0296560
258,-4.3802264638,-0.875519196\C,0.0679895903,-4.9402003264,-0.1966317
753\C,-3.9200959417,-6.4749849481,0.4183250555\H,-6.6708040178,0.43582
40832,-0.0089937054\C,-4.3476380314,-1.2339258084,2.437931436\C,-4.029
6885351,-4.0070945072,2.6041722709\C,-6.6495519213,-4.5732289753,-1.57
47883609\C,-6.9732756446,-1.8003966699,-1.7558399381\H,-5.9818471905,-
6.377077314,0.6710458203\H,0.6605086603,-6.5503779971,1.1174165624\H,-
1.617818097,-7.4263692725,1.4229056476\H,-3.1464107558,-4.3982405933,-
1.2166541764\H,-0.8656430099,-3.5347502317,-1.5395852663\H,-3.97470883
7,-7.5543858465,0.564389857\C,1.3919789573,-4.3204537552,-0.3414458684
\C,2.3718285369,-4.339280032,0.5819808174\C,3.6636461731,-3.6218836175
,0.4735674521\C,3.9723735154,-2.6389264098,1.445645345\C,5.2118261392,
-1.8998487909,1.3734293406\C,6.1115125104,-2.1330597546,0.305441798\C,
5.8329251626,-3.1592627693,-0.6289429032\C,4.6002703609,-3.9119167411,
-0.5479110538\C,7.3828393607,-1.3706357993,0.1809511176\C,4.4667924329
,2.9923502623,-0.4842169892\C,5.4138422411,3.0804790256,0.5661134991\C
,6.4367114328,2.0667293547,0.7009337563\C,6.5067787912,0.991165045,-0.
2163904265\C,5.6245883384,0.960670185,-1.3233534516\C,4.5853499449,1.9
569718108,-1.4454088434\C,7.5501320738,-0.0511181042,-0.0281784446\H,2
.1831872533,-4.8501348484,1.526724653\C,3.0627109072,-2.3343430218,2.5
090730755\C,5.4973213626,-0.9623672225,2.4165754616\C,6.749286541,-3.4
765155065,-1.6836121591\C,4.3850730492,-4.9592024885,-1.5012920942\H,8
.294330778,-1.9665394534,0.25576774\C,5.4160192498,4.1678466013,1.4985
153594\C,7.3594496171,2.1791494152,1.7913082513\C,5.7356641395,-0.0265
707395,-2.353354976\C,3.6702581382,1.8468228376,-2.5419614694\H,8.5809
09411,0.3073063999,-0.047639974\C,-3.7815220709,2.7255513053,-1.325323
587\C,-3.5349995169,4.1372215881,-1.4967527443\C,-4.0355847907,5.05859
40718,-0.5446149225\C,-4.8602675304,4.59689657,0.5073360771\C,-5.11735
50711,3.1818720338,0.6760676074\C,-4.5380835028,2.2527418156,-0.223736
596\C,-3.7241537584,6.5090685916,-0.655682063\C,0.0710734712,4.722332
9447,0.913953537\C,-1.1296542033,5.3878993455,0.702684448\C,-1.2304809
712,6.4029802086,-0.2639586971\C,-0.06182707,6.7648382065,-0.958884734
5\C,1.1335377344,6.0811605323,-0.7656800066\C,1.2171236155,5.019416707
5,0.1541369537\C,2.4114314525,4.1828182363,0.3197559139\C,3.3504354262
,3.9526735965,-0.6186443531\C,-2.5072403535,7.0799282885,-0.5610562689
\C,-3.262065772,1.8221031125,-2.3072278576\C,-2.796384715,4.5587147744
, -2.6481940449\C,-5.4214237839,5.5089467408,1.4588462602\C,-5.91074383
46,2.7758982988,1.7974543567\H,-4.570067869,7.1708678838,-0.8471442998
\H,0.1195484292,3.9305243359,1.6577938703\H,-2.0019832772,5.1209026382
,1.289595437\H,-0.1017381565,7.5777349344,-1.6807235511\H,2.0152632818
,6.3764725764,-1.3280218689\H,2.4726989714,3.6317120162,1.2577294096\H
, -2.4410747052,8.1512845279,-0.7539829618\H,-3.6225007423,0.2999261356
,0.0305315432\H,1.5428473986,-3.7316909738,-1.2460260594\H,3.238098984
6,4.4308933304,-1.5913266957\C,-3.5249057749,-3.1979410747,3.585326036
6\C,-3.6892211892,-1.7893029549,3.5019032947\C,-7.3923031709,-4.032868
9251,-2.5914782067\C,-7.5563859679,-2.6244969815,-2.6828181118\C,-6.44
39056432,3.6862004176,2.671670036\C,-6.2003240804,5.0753400046,2.49830
07803\C,-2.5476810057,2.2688127123,-3.3873138595\C,-2.3160606776,3.659
2142842,-3.5623427398\C,5.2983090941,-5.23788607,-2.483458776\C,6.4963
062217,-4.4798676717,-2.5812250414\C,3.3706000003,-1.414870553,3.47628
54585\C,4.6148116992,-0.7305198097,3.4375629737\C,7.313793863,3.229851
3679,2.6691614226\C,6.3327750813,4.2456044035,2.5135177726\C,4.8637950
435,-0.0689672478,-3.4080614401\C,3.8037959159,0.872189964,-3.49512569
09\H,-4.4842895021,-0.1606470025,2.3967024368\H,-3.9207248915,-5.08186
93916,2.6806044767\H,-6.4998865129,-5.6468823045,-1.5263484377\H,-7.07
83503708,-0.7257811756,-1.8573458421\H,2.104238108,-2.8406328482,2.536
5726781\H,6.4412878703,-0.433963502,2.3927530585\H,7.6678923449,-2.904

```
5291587,-1.7640856496\H,3.478007095,-5.5468472474,-1.4234357347\H,4.67
84822462,4.9523027368,1.377368471\H,8.1157938347,1.4110665394,1.916159
1407\H,6.5371708612,-0.7506596198,-2.2906857705\H,2.8459742917,2.54760
86516,-2.6104703742\H,-3.471081024,0.7629360486,-2.2033361655\H,-2.630
5109787,5.6191025619,-2.7937445369\H,-5.2099999987,6.5674856044,1.3478
63251\H,-6.0881740902,1.7188523088,1.9523402441\H,-3.0100312778,-3.633
0950827,4.4376762763\H,-3.303534746,-1.1518388089,4.2930690056\H,-7.84
56236531,-4.6788741558,-3.3385112593\H,-8.1339291552,-2.2005210848,-3.
4998512511\H,-7.0447451687,3.344397108,3.5101845142\H,-6.6198613387,5.
7901054721,3.2011299102\H,-2.1725031992,1.561152596,-4.121769403\H,-1.
7653268981,4.0096452135,-4.4311515621\H,5.1104584374,-6.0442263458,-3.
1873594001\H,7.21496989,-4.7030200475,-3.3653704354\H,2.6633241448,-1.
2073276777,4.2748982129\H,4.8634498184,-0.0139888964,4.2156606431\H,8.
0340536096,3.2929940754,3.480586423\H,6.3148259859,5.0889227918,3.1986
431066\H,4.9772570703,-0.8307509044,-4.1744861155\H,3.0978326516,0.817
771845,-4.3196355369\Version=NECSX-G03RevD.02\State=1-A\HF=-3079.8024
196\RMSD=7.181e-09\RMSF=2.933e-06\Thermal=0.\Dipole=-0.1157248,0.04926
98,-0.0712975\PG=C01 [X(C80H52)]\@
```

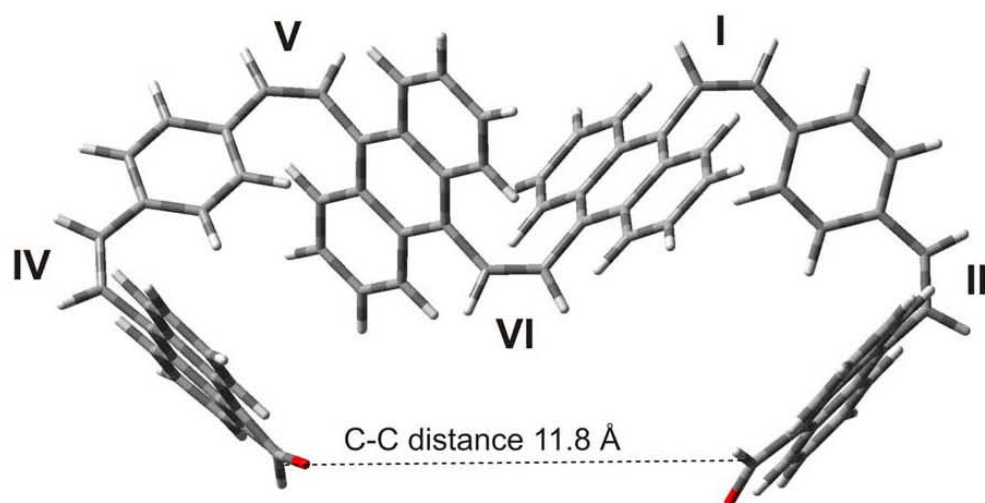


Figure A. Geometry of **7b**. The C-C distance is given in Å

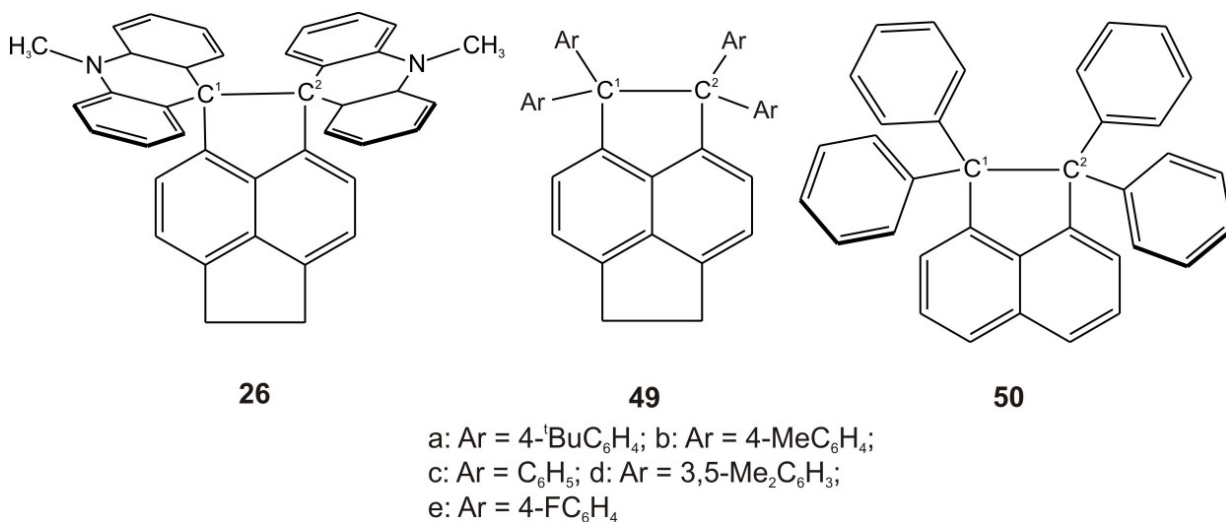
2. Complete citation for reference 8

Gaussian 03, Revision B.04, M.J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, m. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh Pa, 2003.

4.5 Negligible diradical character for the ultralong C-C bond in 1,1,2,2-tetraarylpyracene derivatives at room temperature.

Takeda T., Kawai H., Herges R., Mucke E., Sawai Y., Murakoshi K., Fujiwara K., Suzuki T. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 3693-3697.

Das thermochrome Dispiropyracen **26** besitzt eine der längsten C-C-Einfachbindungen (1.791 Å bei 413 K, 1.771 Å bei 93 K).^[51] Der Nachweis, dass **26** bei Temperaturen unterhalb von 300 K eine C-C-Einfachbindung besitzt und nicht als Diradikal vorliegt, wurde durch verschiedene Methoden erbracht. Um den Diradikalcharakter einer Verbindung zu ermitteln, wurde die Singulett-Triplett-Anregungslücke auf UB3LYP/6-31G* basierend auf den Röntgenstrukturen mit den Bindungslängen 1.791 Å (58.99 kcal/mol) und 1.771 Å (59.04 kcal/mol) berechnet. Aufgrund der hohen Energiewerte ist die Bildung eines Diradikals bei niedrigen Temperaturen unbedeutend. Bei den Berechnungen konnte ein Minimum im Triplettzustand lokalisiert werden, welcher das thermochrome Verhalten erklärt.



Zusätzlich wurden die 1,1,2,2-Tetraarylpyracene **49a-e** synthetisiert, die ähnlich große Bindungslängen aufweisen wie **26**. Die verschiedenen Substituenten der Verbindungen **49a-e** stabilisieren bzw. destabilisieren aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften Radikale. Jedoch wurde keine lineare Beziehung zwischen den stabilisierenden bzw. destabilisierenden Gruppen (σ^\bullet Parametern) und der Länge der C-C-Bindung festgestellt. Zusätzlich wurden die Tetraphenyllderivate **49c** und

50c Raman-spektroskopisch untersucht. Die experimentell gemessenen und theoretisch berechneten Spektren zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Zusätzliche Absorptionsbanden, die auf ein Diradikal schließen lassen, gab es nicht.



Contents lists available at ScienceDirect

Tetrahedron Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tetlet

Negligible diradical character for the ultralong C–C bond in 1,1,2,2-tetraarylpyracene derivatives at room temperature

Takashi Takeda^a, Hidetoshi Kawai^{a,b}, Rainer Herges^c, Eva Mucke^c, Yoshitaka Sawai^a, Kei Murakoshi^a, Kenshu Fujiwara^a, Takanori Suzuki^{a,*}

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0810, Japan

^b PRESTO, Japan Science and Technology Agency, Saitama, Japan

^c Institut für Organische Chemie, Universität Kiel, Otto-Hahn-Platz 4, D-24098 Kiel, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 January 2009

Revised 23 March 2009

Accepted 26 March 2009

Available online 2 April 2009

In memory of Professor Fumio Toda (1933–2008)

Keywords:

Ultralong bond
Strained molecule
Steric repulsion
Thermochromism
Diradical
X-ray analysis

ABSTRACT

There is evidence that the crystalline-state thermochromic behavior of dispiropyracene **acr-1** with an ultralong C–C bond [1.791(3) Å at 413 K, 1.771(3) Å at 93 K] might be due to thermal generation of a bond-dissociated triplet diradical. The C₁–C₂ bond lengths (*d*) in the newly prepared 1,1,2,2-tetraarylpyracenes **1a–e** [1.717(4)–1.761(4) Å at 113/123/153 K] are also much larger than the standard value for C(sp³)–C(sp³) (1.54 Å). The fact that there is no correlation between *d* and the radical-stabilizing parameter (σ^*) provides evidence that there is no contribution from a crystallographic artifact caused by contamination of the diradical in the crystal of **1** at room temperature or below. Further indication for the covalent nature of the ultralong C–C bond in tetraphenylpyracene **1c** was attained by Raman spectroscopy, showing the far red-shifted C₁–C₂ stretching vibration (638 cm^{−1}) and by the theoretical prediction of very large vertical singlet–triplet energy gap (58.3 kcal mol^{−1} at the UB3LYP/6-31G* level). However, at elevated temperatures bond dissociation might occur forming a triplet diradical.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

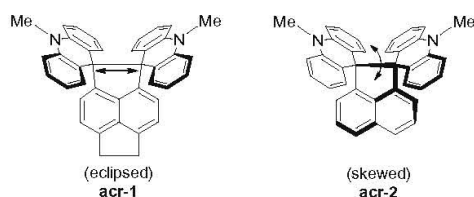
The C–C bond length (*d*) is one of the most fundamental parameters in organic chemistry,¹ and a *d* value of 1.54 Å is assumed as the standard length of a C(sp³)–C(sp³) single bond. This explains why the experimentally determined *d* can be used to assess the π -bond order in combination with other standard values [1.33 Å for C(sp²)=C(sp²); 1.20 Å for C(sp)≡C(sp)]. On the other hand, there have been several reports in which the C–C single bond is shortened or elongated independent of the bond order,² and such elongation is often accompanied by a strained molecular structure and/or severe steric hindrance.³

Hexaphenylethane (HPE) is a good example of this phenomenon; its central C–C bond is elongated [1.67(3) Å]⁴ primarily due to steric repulsion among six aryl substituents. According to the proposed linear relationship between *d* and bond-dissociation energy (BDE),⁵ a smaller BDE is expected for a longer C–C bond. In fact, some isolable HPE derivatives exist as equilibrated mixtures containing bond-dissociated trityl radicals in solution. On the other hand, 'cross-clamped' or 'condensed' derivatives of HPE show higher thermodynamic stability because dimeriza-

tion is switched from an intermolecular to an intramolecular process. Thus, the HPEs with an even longer C–C bond (*d* > 1.70 Å) could be isolated [1.712(5)–1.734(5) Å for 3,8-dihalo-1,1,2,2-tetraphenylphthalocyclobutenes by Toda's group⁶ and 1.713(2) Å for a multi-benzannulated caged hydrocarbon by one of us⁷].

Recently, we also reported^{8a,b} that a pyracene-based HPE derivative **acr-1** with two spiro(10-methylacridan) units has an ultralong C–C bond [*d* = 1.771(3) Å at 93 K], which is one of the longest ever reported⁹ [the *d* values for other crystallographically independent molecules of **acr-1** are 1.758(3), 1.712(2), and 1.707(2) Å]. The above X-ray analysis was carried out with special care, however, there still remains some possibility that the concomitant presence of a bond-dissociated diradical might have led to the assignment of a larger *d* than the intrinsic value.^{10,13} Our major concern in this Letter is to shed light on the following points: (a) does a bond-dissociated diradical exist or can it be generated in the crystal of HPEs with an ultralong C–C bond; and (b) is the crystallographically determined very large *d* (> 1.75 Å) be intrinsic or an artifact by the concomitant presence of a bond-dissociated diradical (or diradicaloid) in the crystal.

* Corresponding author. Tel./fax: +81 11 706 2714.
E-mail address: tak@sci.hokudai.ac.jp (T. Suzuki).



Here we found the reversible thermochromic behavior¹⁴ of **acr-1** in the single-crystalline state, which might be related to the bond dissociation of the ultralong bond forming the corresponding diradical in the crystal, as shown in the first part of this Letter. Next, we have conducted the X-ray analyses of **acr-1** at several elevated temperatures to see if generation/increased contribution of the diradical at higher temperatures expands the experimentally determined d value of **acr-1**. Since the marginal expansion of 0.020 Å over a temperature difference of 320° does not provide decisive support for the diradical contribution, we have then turned our attention to the studies on a new series of HPEs, 1,1,2,2-tetraarylpyracenes **1**. The experimentally assigned d value should change with the attachment of radical-stabilizing/non-stabilizing substituents when the coexistence of a bond-dissociated diradicals affects the apparent bond lengths determined by X-ray analyses (Scheme 1). If the corresponding diradicals exist in equilibrium with HPEs in the crystal,¹⁴ compounds with radical-stabilizing substituents would exhibit a larger value of d than those with non-stabilizing or radical-destabilizing substituents. The low-temperature X-ray structures of the corresponding compounds do not reveal such a relationship. The details of our results will be shown in the last part of this Letter.

First, we noticed a color change of crystalline samples of **acr-1** when they were heated in an ESR tube sealed with Ar. Similar thermochromic behavior was observed by heating the single crystalline sample on a glass fiber (Fig. 1), where temperature control was carried out by a N₂ gas flow. At 273 K, the sample is pale yellow, whose color gradually turned to dark red (413 K) via orange (333 K). This observation is not accompanied by decomposition of **acr-1** because the crystal returned to pale yellow upon cooling to room temperature or 123 K, which still gave X-ray diffraction data identical to those obtained before the heat treatment. A reversible phase transition or bond fission to generate a certain population of diradicals upon heating might be responsible for the observed thermochromic behavior. Thus, the X-ray analysis of **acr-1** was carried out at several temperatures above 273 K.^{15,16} No phase transition occurs in the range between 273 K and 413 K, thus the observed thermochromic behavior is not related to a phase transition.

The X-ray structure at 413 K is quite similar to those obtained at lower temperatures except for the enlarged thermal ellipsoids at

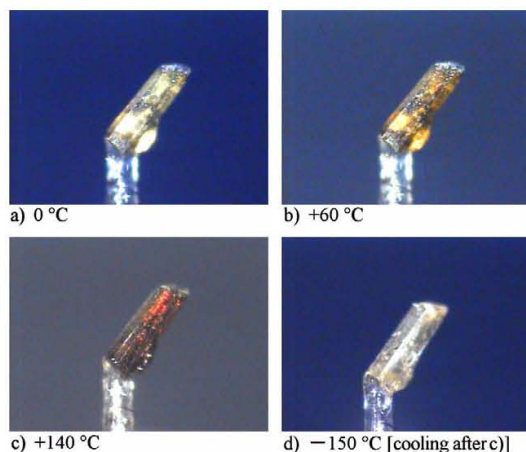
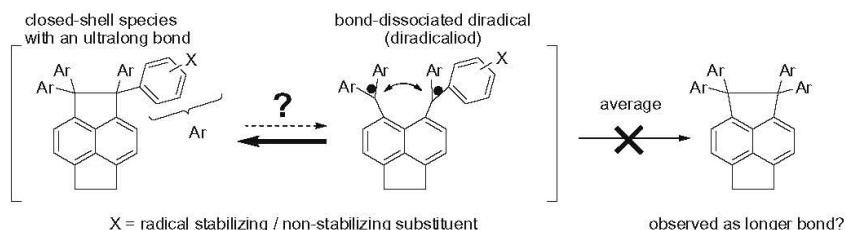


Figure 1. Single-crystalline thermochromic behavior of **acr-1**.

most atoms. It is noteworthy that those for C₁ and C₂ are still small and round shaped (Fig. 2). The difference electron density map indicates the presence of bonding electron between C₁ and C₂, (Fig. S2) as in the case of the X-ray analysis at 93 K.^{8a} The d value for the bond in question is 1.791(3) Å, which is only 0.020 Å longer than that measured at 93 K.¹⁷ The X-ray analyses at 333 K and 373 K gave the results with the intermediary structures with the d value of 1.776(3) Å and 1.786(3) Å, respectively. As shown by Toda's and Siegel's groups, 3,8-dichloro-1,1,2,2-tetraphenyl-naphtho-cyclobutene exhibits a similar degree of bond expansion [1.710(2) Å at 90 K,^{6e} 1.720(4) at 298 K^{6a}].

The vertical singlet-triplet energy gap (ΔE_{S-T}) is a frequently used indicator to evaluate the diradical character of molecules.¹⁸ We performed calculations at the UB3LYP/6-31G⁺-level of DFT based on the X-ray geometry of **acr-1** at 413 K (fixed d of 1.7922 Å) and obtained the ΔE_{S-T} value of 58.99 kcal mol⁻¹. A quite similar value (59.04 kcal mol⁻¹) was obtained for the crystallographically independent molecule with the shortest C₁–C₂ bond measured at 93 K (d = 1.7062 Å). The very large ΔE_{S-T} values indicate that the diradical contribution to the overall wavefunction of **acr-1** is negligible at lower temperatures (compare with the ΔE_{S-T} of *o*-, *m*-, and *p*-benzynes: 37.5, 21.0 3.8 kcal/mol).¹⁹ On the other hand, we found a triplet minimum structure with a very large bond distance d of 3.110 Å which energetically is only 8.14 kcal mol⁻¹ above the singlet structure (UB3LYP/6-31G⁺, Fig. S3). This species could explain the observed thermochromism on a theoretical basis. According to TD DFT calculations the longest wavelength absorption of the singlet state is 362 nm which is in agreement with the fact that the crystals are almost colorless at low temperatures. By contrast the triplet state exhibits several



Scheme 1.

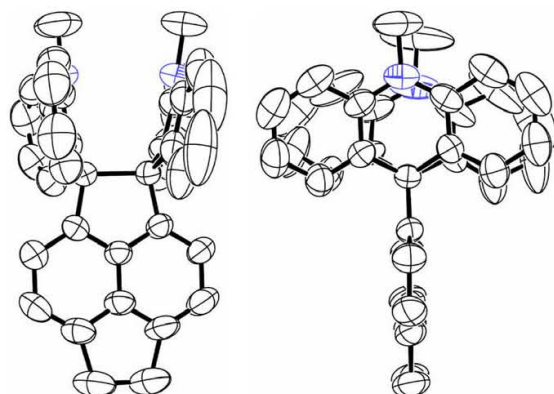


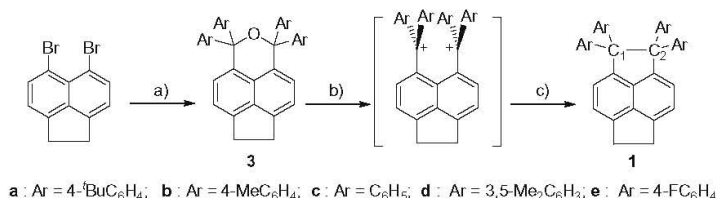
Figure 2. ORTEP drawings of **1c** (top view and side view) at 413 K. Note the small and round-shaped ellipsoids for C₁ and C₂.

absorptions within the visible range (strongest bands at 450 and 475 nm; Table S1) which explain the red color of the crystals at higher temperatures at which the triplet state will be increasingly populated. Thus, it is clear that the ultralong C–C bond in **1c** at room temperature and below is intrinsic and that the concomitant presence of bond-dissociated triplet diradical becomes important only at higher temperatures.

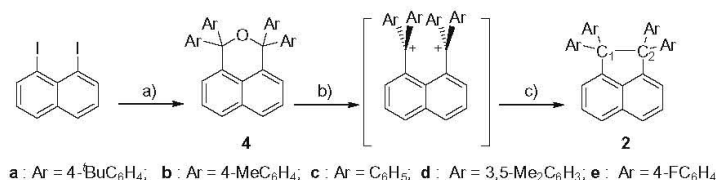
To gain further insight into the nature of the ultralong bonds we set out to crystallographically measure the bond length *d* in HPEs other than **1c**. For this purpose, we designed 1,1,2,2-tetraarylpyracene derivatives **1a–e** as suitable HPE derivatives from the following viewpoints: first, the pyracene skeleton should act as a scaffold to induce enough 'front strain'²⁴ to ensure the presence of an extremely long C₁–C₂ bond (*d* > 1.70 Å), as shown by **1c**; second, the system should be designed in such a way that the bond-dissociated species is a diradical and not (as, e.g., in the case of the benzocyclobutenes-type HPEs) a closed shell structure (*o*-quinodimethane),²⁰ and third, a series of compounds with various substituents on aryl groups should be accessible via the corresponding dicationic precursors.²¹

We have prepared here the parent tetraphenylpyracene (**1c**)²² from 5,6-dibromoacenaphthene and benzophenone in three steps via pyran **3c**, as shown in Scheme 2. By starting with the substituted benzophenones, HPEs with benzyl radical-stabilizing substituents on phenyl rings such as 4-^tBu (**1a**), and 4-Me (**1b**) could be similarly prepared along with those with non-stabilizing [3,5-Me₂ (**1d**)] and destabilizing [4-F (**1e**)] substituents. The desired HPEs (**1**) were isolated as surprisingly stable colorless/pale yellow solids despite the very large *d* value for the C₁–C₂ bond (vide infra). Another series of HPEs **2** with an acenaphthene π -framework was also designed to further support the conclusion obtained from **1**. The structurally related acenaphthene derivative **acr-2**^{8a,8c} has a shorter bond length [1.696(3) Å] than **acr-1** because it adopts a skewed arylene framework to relieve steric repulsion between two acridan units. Yet, the skeleton might be still suitable enough to test the validity of our approach adopted here. So, 1,1,2,2-tetraarylacenaphthenes **2a**(4-^tBu), **2b**(4-Me), **2d**(3,5-Me₂), **2e**(4-F) were prepared over three steps from 1,8-diiodonaphthalene and the corresponding benzophenones via pyrans **4** (Scheme 3).²² The preparation and X-ray structure of tetraphenylacenaphthene (**2c**) were reported previously by Gabbaï and coworker.²³

After considerable effort, we finally obtained a single-crystal specimen of high quality for all nine kinds of HPEs **1a–e**/**2a,b,d,e**.¹⁶ Low-temperature X-ray analyses revealed that all of them have an extremely long C₁–C₂ bond [1.717(4)–1.761(4) Å for **1** and 1.694(3)–1.708(4) Å for **2**] (Tables 1 and 2).²⁴ No structural disorder around the C₁–C₂ bond was found in any case. As represented by 4-Me derivative **1b** [*d* = 1.717(4) Å: the smallest among **1a–e**] and 4-F derivative **1e** [*d* = 1.761(4) Å: the largest] (Fig. 3), the ORTEP drawings show no anomalies in thermal ellipsoids of the long C₁–C₂ bond or in electron density maps. The radical-stabilizing parameters (σ^*)²⁵ are also summarized in Table 1, which quantify the thermodynamic stability of the benzyl radicals attached with a various substituent on the benzene nucleus. As shown by these data, HPEs with radical-stabilizing groups (**1a,b**/**2a,b**; $\sigma^* > 0$) do not necessarily have larger *d* values than the parent compound (**1c**/**2c**) or those with non-stabilizing/destabilizing groups (**1d,e**/**2d,e**; $\sigma^* < 0$). Thus, the radical-stabilizing substituents do not increase the apparent bond length determined by X-ray, which leads us to conclude that the contribution from the bond-dissociated diradical is negligible for the present HPEs **1/2**.



Scheme 2. Preparation of tetraarylpyracenes **1a–e**. Reagents: (a) (1) *n*-BuLi, then Ar₂CO, ether; (2) trifluoroacetic acid, CH₂Cl₂; (b) TMSClO₄, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol; (c) Zn, MeCN.



Scheme 3. Preparation of tetraarylacenaphthenes **2a,b,d,e**. Reagents: (a) (1) *n*-BuLi, then Ar₂CO, ether; (2) trifluoroacetic acid, CH₂Cl₂; (b) TMSClO₄, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol for **4a,b,d**; TfOH, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol for **4e**; (c) Zn, MeCN.

Table 1

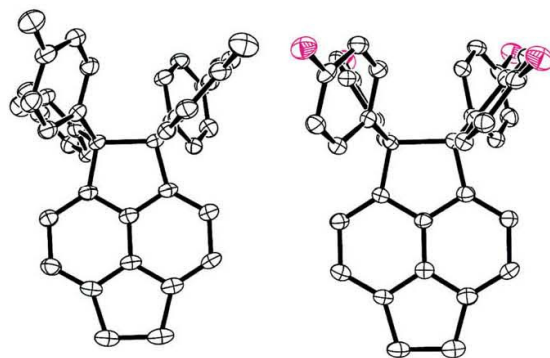
Structural parameters of pyracene-type HPEs **1** determined by low-temperature X-ray analyses and the radical-stabilizing parameters σ^*

Compound	1a	1b	1c	1d	1e
X	4- ^t Bu	4-Me	H	3,5-Me ₂	4-F
<i>d</i> (Å)	1.749(4)	1.717(4)	1.754(2)	1.743(2)	1.761(4)
σ^*	0.036	0.015	0.000	−0.002	−0.011

Table 2

Structural parameters of acenaphthene-type HPEs **2** determined by low-temperature X-ray analyses

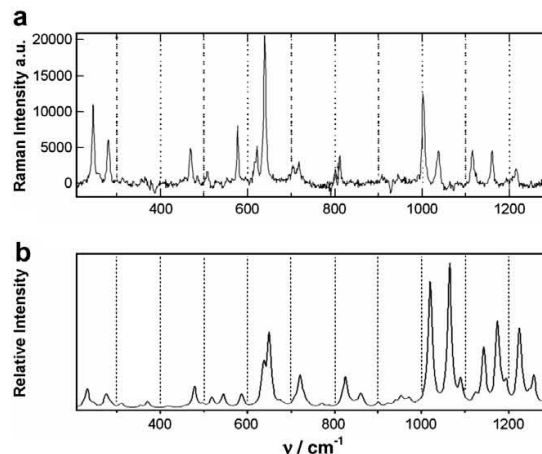
Compound	2a	2b	2c^a	2d	2e^b
X	4- ^t Bu	4-Me	H	3,5-Me ₂	4-F
<i>d</i> (Å)	1.708(4)	1.694(3)	1.701(3)	1.701(2)	1.707(2)

^a Ref. 23.^b Two crystallographically independent molecules.Figure 3. ORTEP drawings of **1b** (left) and **1e** (right) at 123 K.

in the crystal state even for derivatives with an ultralong C–C bond with a *d* value as large as 1.76 Å.

For further validation of the crystallographically determined extremely long C–C bond, Raman spectroscopy was applied on the crystalline samples of tetraphenyl derivatives (**1c/2c**). The stretching vibration of the long C₁–C₂ bond studied by Raman spectroscopy at 298 K gives direct information on the force constant of the bond. The absorption in pyracene derivative **1c** with the highest intensity (expt. 638 cm^{−1}) in Figure 4a corresponds to the normal mode with the largest amplitude along the trajectory of the stretching vibration as verified by DFT calculation (B3LYP/6-31G^{*}: calcd 650 cm^{−1}). There are other absorptions assigned as normal modes that include C₁–C₂ stretching vibration (470, 621, 718, 812 cm^{−1}), for which the calculation well reproduced the frequencies (478, 637, 720, 825 cm^{−1}) (Fig. 4b). The observed red-shifted value compared to the C–C stretching vibration of ethane itself (995 cm^{−1}) clearly shows that the ultralong C–C bond [*d*_{expt} = 1.754(2) Å; *d*_{calcd} = 1.759 Å] in **1c** has a very small force constant.

Not only the frequencies of the C₁–C₂ stretching bands but also the other experimental spectral lines were well reproduced by the calculation. In contrast to the X-ray analysis and NMR, Raman is a very fast spectroscopic method. In a hypothetical equilibrium of a closed shell species with a large *d* value and a diradical, both species should appear with separate absorption bands and not as a time-averaged spectrum like in NMR. The agreement of the experimental and theoretical Raman spectrum is very good, and there are no additional lines in the experimental spectrum, which could

Figure 4. Experimental (a) and calculated (b) Raman spectra of **1c**.

not be assigned to the closed shell structure. Therefore, at room temperature or below a diradical structure can either be completely excluded or, if there is an equilibrium, it must be present in very little concentration in the crystalline sample of **1c**.²⁶ Raman investigations at higher temperatures are in progress.

In conclusion, we have no reason to assume that the extremely long (*d* > 1.70 Å) or ultralong (*d* > 1.75 Å) C–C bond in the present HPEs gives rise to a noticeable diradical character of the corresponding compounds. However, there is indication that there is a triplet diradical in a thermal equilibrium with the closed shell structure at higher temperatures in crystalline **acr-1**. Despite the large expansion that may lower the BDE, the present HPEs exhibit surprising chemical stability: For example, the parent **1c** [*d* = 1.754(2) Å] can be purified by chromatography using aerated solvents and can be stored infinitely as solids. It remains intact upon treatment with Et₃SiH or Bu₃SnH. Based on our results, studies to achieve further elongated C–C bonds are warranted with a *d* value even longer than the shortest nonbonded C–C contact (1.80 Å).²⁷

Acknowledgments

This work was partly supported by the Global COE Program (Project No. B01: Catalysis as the Basis for Innovation in Materials Science) from MEXT, Japan. T.T. thanks JSPS research fellowship for young scientists (18-4425).

Supplementary data

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures in this Letter has been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication numbers CCDC 704958–704964, 715129, 715130, 715701–715703. Copies of the data can be obtained, free of charge, on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [fax: +44 (0)-1223-336033 or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk]. Spectral data of new HPEs (**1a–e/2a,b,d,e**), ORTEP drawings of **1a,c,d/2a,b,d,e** (Fig. S1), the *D* map of **acr-1** at 413 K (Fig. S2), plots of singlet (*d* = 1.776 Å) and triplet (*d* = 3.110 Å) species obtained by DT-DFT calculation on **acr-1** (Fig. S3), and calculated absorption bands of both singlet and triplet species of **acr-1** (Table S1). Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.tetlet.2009.03.202.

References and notes

- Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. J. *Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1987**, S1.
- (a) Kaupp, G.; Boy, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 48–49; (b) Siegel, J. S. *Nature* **2006**, *439*, 801–802; (c) Tanaka, M.; Sekiguchi, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5821–5823; (d) Huntley, D. R.; Markopoulos, G.; Donovan, P. M.; Scott, L. T.; Hoffmann, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7549–7553.
- (a) Suzuki, T.; Takeda, T.; Kawai, H.; Fujiwara, K. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 547–553; (b) Suzuki, T.; Takeda, T.; Kawai, H.; Fujiwara, K. In *Strained Hydrocarbon: Ultra-long C–C Bond*; Dodziuk, H., Ed.; Wiley-VCH, 2009, pp 70–82.
- Kahr, B.; Engen, D. V.; Mislow, K. J. *Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8305–8307.
- Zavitsas, A. A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 897–898.
- (a) Toda, F.; Tanaka, K.; Stein, Z.; Goldberg, I. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1996**, *52*, 177–180; (b) Toda, F.; Tanaka, K.; Watanabe, M.; Tamura, K.; Miyahara, I.; Nakai, T.; Hirotsu, K. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3102–3105; (c) Tanaka, K.; Takamoto, N.; Tezuka, Y.; Kato, M.; Toda, F. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3761–3767; (d) Toda, F.; Tanaka, K.; Takamoto, N. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7979–7982; (e) Baldrige, K. K.; Kasahara, Y.; Ogawa, K.; Siegel, J. S.; Tanaka, K.; Toda, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6167–6168.
- Kammermeier, S.; Jones, P. G.; Herges, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 1757–1760.
- (a) Kawai, H.; Takeda, T.; Fujiwara, K.; Wakeshima, M.; Hinatsu, Y.; Suzuki, T. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5780–5793; (b) Kawai, H.; Takeda, T.; Fujiwara, K.; Inabe, T.; Suzuki, T. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 2256–2260; (c) Kawai, H.; Takeda, T.; Fujiwara, K.; Suzuki, T. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8289–8293.
- The bond of 1.781(15) Å in a silabicyclobutane derivative had been the longest among the non-ionic organic molecules before this Letter: Fritz, G.; Wartanessian, S.; Matern, E.; Hönl, W.; Schnering, H. G. v. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *475*, 87–108.
- In some earlier examples, the coexistence of a bond-dissociated valence isomer caused the misassignment of a too-large *d* value (Ref. 11), since X-ray structure only gives the time- and position-averaged geometry of molecules in the crystal. The true value of those cases was later proven to be much smaller by low-temperature data collection and the careful examination of thermal ellipsoids (Ref. 12).
- Ehrenberg, M. *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 182–186.
- (a) Battersby, T. R.; Gantzel, P.; Baldrige, K. K.; Siegel, J. S. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 845–848; (b) Harada, J.; Ogawa, K.; Tomoda, S. *Chem. Lett.* **1995**, *24*, 751–752.
- One of the reviewers commented that more than 10% of diradical content is necessary to observe the apparent bond expansion. Another reviewer, in contrast, assumes that only few % of diradical contamination is enough to produce the crystallographic artifact. The discrepancy of these experts' claims suggests that there has been no established discussion on this matter, for which this Letter can provide the important experimental results.
- Morita, Y.; Suzuki, S.; Fukui, K.; Nakazawa, S.; Kitagawa, H.; Kishida, H.; Okamoto, H.; Naito, A.; Sekine, A.; Ohashi, Y.; Shiro, M.; Sasaki, K.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Nakasuji, K. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 48–51.
- Variable temperature X-ray analysis of **acr-1** was previously carried out for the temperature range between 93 K and 233 K (Ref. 8b). Those measurements revealed that the phase transition actually occurred at 233 K, whereby four crystallographically independent molecules at lower temperatures are merged into two crystallographically independent molecules. No further phase transition occurred at higher temperature up to 413 K.
- Crystal data and details on crystallographic studies of **1a-e/2a,b,d,e** (at 113/123/153 K) were given in Supplementary data.
- In another crystallographically independent molecule, the C₁–C₂ bond length is 1.719(3) Å; whose expansion degree (0.012 Å) over 320° is similar to the one with the ultralong C–C bond.
- Li, X.; Paldus, J. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 174101.
- Wenthold, P. G.; Squires, R. R.; Lineberger, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5279–5290.
- Cycloreversion of 1,1,2,2-tetraphenylbenzocyclobutene to 7,7,8,8-tetraphenyl-o-quinodimethane at low temperature shows that the conversion to the thermodynamically stable bond-dissociated valence isomer is a very rapid process: Quinkert, G.; Wiesdorff, W.-W.; Finke, M.; Opitz, K.; von der Haar, F.-G. *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2302–2325; Tetraaryl-9,10-phenanthraquinodimethane was isolated as a stable compound which no longer isomerizes into the corresponding HPE derivative (tetraarylphenanthracycyclobutene): Iwashita, S.; Ohta, E.; Higuchi, H.; Kawai, H.; Fujiwara, K.; Ono, K.; Takenaka, M.; Suzuki, T. *Chem. Commun.* **2004**, 2076–2077.
- (a) Suzuki, T.; Nishida, J.; Tsuji, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 1329–1331; (b) Suzuki, T.; Ohta, E.; Kawai, H.; Fujiwara, K.; Fukushima, T. *Synlett* **2007**, 851–869.
- Spectral data of new compounds **1a-e/2a,b,d,e** were given in Supplementary data.
- Wang, H.; Gabbai, F. P. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 283–285.
- Some variation in *d* was observed in the HPE series of both **1** and **2**. The larger *d* value for the parent (**1c**) than the 3,5-Me₂ derivative (**1d**) clearly shows that the steric bulkiness of substituents on the aryl groups have nothing to do with the C₁–C₂ bond. We are currently examining the electronic effects of the substituents affecting the C₁–C₂ bond length (*d*) through the high-level theoretical calculations, whose results will be reported in due course.
- Dust, J. M.; Arnold, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1221–1227.
- This is also the case for acenaphthene derivative **2c**, which has a shorter C₁–C₂ bond [*d* = 1.701(3) Å (Ref. 23)]. Its Raman spectrum measured on the crystalline sample has an intense band at 655 cm⁻¹ (calcd 665 cm⁻¹ by B3LYP/6-31G), which is less red shifted than in **1c**. This is clear evidence that **1c** has a bond with a smaller force constant than **2c**, which is consistent with the crystallographic data shown above.
- Adcock, J. L.; Gakh, A. A.; Pollitte, J. L.; Woods, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3980–3981.

Supplementary Material

Negligible diradical character for the ultralong C-C bond in 1,1,2,2-Tetraarylpyracene derivatives at room temperature

Takashi Takeda, Hidetoshi Kawai, Rainer Herges, Eva Mucke, Yoshitaka Sawai, Kei Murakoshi, Kenshu Fujiwara, and Takanori Suzuki*

Spectral data of new HPEs

1,1,2,2-Tetrakis(4-*tert*-butylphenyl)pyracene 1a:

M.p. 236-238 °C (decomp.); ^1H NMR (CDCl_3) δ 7.32 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.10 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.83 (s, 16H), 3.54 (s, 4H), 1.21 (s, 36H); ^{13}C NMR δ 147.61, 145.82, 141.81, 141.66, 138.32, 136.06, 130.46, 124.74, 123.04, 120.86, 78.27, 34.00, 31.77, 31.33; IR (KBr) 3088, 3033, 2962, 2902, 2866, 1507, 1475, 1461, 1426, 1392, 1362, 1270, 1202, 1111, 1017, 842, 788, 765, 705, 693, 580, 565, 549 cm^{-1} ; LR-MS (FD) m/z (%): 709 (59), 708 (M^+ , bp); HR-MS (FD) found 708.4688, calcd. for $\text{C}_{54}\text{H}_{60}$: 706.4695; Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{54}\text{H}_{60} + 0.20 \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 89.34, H 8.75; found C 89.36, H 8.52.

1,1,2,2-Tetrakis(4-methylphenyl)pyracene 1b:

M.p. 270-272 °C (decomp.); ^1H NMR (CDCl_3) δ 7.28 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 6.83 (d, $J = 8.3$ Hz, 8H), 6.68 (d, $J = 8.3$ Hz, 8H), 3.48 (s, 4H), 2.14 (s, 12H); ^{13}C NMR δ 145.62, 142.41, 141.81, 138.40, 135.73, 134.53, 130.52, 127.16, 124.03, 121.01, 77.35, 31.74, 20.74; IR (KBr) 3090, 3062, 3023, 2919, 2869, 1509, 1446, 1423, 1192, 1020, 844, 832, 810, 785, 760, 585, 526, 496 cm^{-1} ; LR-MS (FD) m/z (%): 541 (49), 540 (M^+ , bp); HR-MS (FD) found 540.2817, calcd. for $\text{C}_{42}\text{H}_{36}$: 540.2817; Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{42}\text{H}_{36} + 0.4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 88.61, H 6.45; found C 88.12, H 6.45.

1,1,2,2-Tetraphenylpyracene 1c:

M.p. 275-276 °C (decomp.); ^1H NMR (CDCl_3) δ 7.33 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 7.00-6.83 (m, 20H), 3.54 (s, 4H); ^{13}C NMR δ 145.26, 144.78, 142.13, 138.43, 135.86, 130.85, 126.53, 125.26, 124.83, 121.09, 78.73, 31.77; IR (KBr) 3088, 3058, 3035, 3022, 2913, 2833, 1599, 1492, 1447, 1439, 1430, 840, 752, 718, 699, 647 cm^{-1} ; LR-MS (EI) m/z (%): 485 (43), 484 (M^+ , bp), 317 (50), 84 (21); HR-MS (EI) found 484.2192, calcd. for $\text{C}_{38}\text{H}_{28}$: 484.2191; Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{38}\text{H}_{28} + 0.5 \text{CHCl}_3$: C 84.95, H 5.28; found C 84.78, H 5.67.

1,1,2,2-Tetrakis(3,5-dimethylphenyl)pyracene 1d

M.p. 272-273 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ 7.32 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 7.05 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 6.50 (s, 12H), 3.54 (s, 4H), 1.96 (s, 24H); ^{13}C NMR δ 145.29, 143.99, 141.58, 138.35, 136.47, 135.12, 129.14, 126.57, 125.28, 120.86, 80.38, 31.77, 21.24; IR (KBr) 3029, 3002, 2916, 2860, 1596, 1448, 1427, 1374, 1159, 1038, 846, 780, 760, 707, 701 cm^{-1} ; LR-MS (EI) m/z (%): 597 (51), 596 (M^+ , bp); HR-MS (EI) found 596.3448, calcd. for $\text{C}_{46}\text{H}_{44}$: 596.3443; Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{46}\text{H}_{44}$ + 0.5 MeCN: C 91.44, H 7.43; found C 91.63, H 7.54.

1,1,2,2-Tetrakis(4-fluorophenyl)pyracene 1e:

M.p. 237-238 °C (decomp.); ^1H NMR (CDCl_3) δ 7.34 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 7.05 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 6.89-6.83 (m, 8H), 6.63-6.56 (m, 8H), 3.53 (s, 4H); ^{13}C NMR δ 160.75 ($J_{\text{C-F}}$ = 247 Hz), 144.56, 142.70, 140.05, 138.48, 135.42, 132.21 ($J_{\text{C-F}}$ = 8.7 Hz), 124.97, 121.37, 113.89, 113.05 ($J_{\text{C-F}}$ = 21.2 Hz), 77.92, 31.77; IR (KBr) 3068, 3041, 2958, 2926, 1603, 1504, 1442, 1429, 1410, 1231, 1197, 1160, 1015, 845, 822, 796, 775, 757, 642, 631, 582, 533, 521, 502 cm^{-1} ; LR-MS (FD) m/z (%): 557 (41), 556 (M^+ , bp); HR-MS (FD) found 556.1806, calcd. for $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{F}_4$: 556.1814; Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{F}_4$ + 0.5 Et_2O : C 80.93, H 4.92; found C 81.03, H 4.61.

1,1,2,2-Tetrakis(4-*tert*-butylphenyl)acenaphthene 2a:

M.p. 220-221 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ 7.74 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.53 (dd, J = 8.0, 7.0 Hz, 2H), 7.17 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 6.86-6.77 (m, 16H), 1.17 (s, 36H); ^{13}C NMR δ 150.66, 147.75, 142.04, 137.26, 131.36, 130.60, 129.00, 128.03, 123.24, 123.09, 74.66, 34.01, 31.33; IR (KBr) 3089, 3034, 2962, 2901, 2866, 1508, 1478, 1462, 1392, 1362, 1271, 1202, 1111, 1017, 835, 811, 795, 783, 697, 675, 575, 549 cm^{-1} ; LR-MS (EI) m/z (%): 683 (57), 682 (M^+ , bp), 57 (50); HR-MS (EI) found 682.4534, calcd. for $\text{C}_{52}\text{H}_{58}$: 682.4538; Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{52}\text{H}_{58}$ + 0.33 H_2O : C 90.64, H 8.58; found C 90.89, H 8.53.

1,1,2,2-Tetrakis(4-methylphenyl)acenaphthene 2b:

M.p. 191-192 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ 7.70 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.49 (dd, J = 8.3, 7.2 Hz, 2H), 7.22 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 6.81 (d, J = 8.3 Hz, 8H), 6.68 (d, J = 8.3 Hz, 8H), 2.15 (s, 12H); ^{13}C NMR δ 150.30, 142.59, 136.97, 134.72, 131.43, 130.68, 128.15, 127.20, 123.22, 122.35, 73.82, 20.74; IR (KBr) 3090, 3026, 2919, 2868, 1509, 1450, 1189, 812, 802, 788, 769, 763 cm^{-1} ; LR-MS (EI) m/z (%): 515 (56), 514 (M^+ , bp); HR-MS (EI) found 514.2673, calcd. for $\text{C}_{40}\text{H}_{34}$: 514.2660; Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{40}\text{H}_{34}$ + 0.5 H_2O : C 91.74, H 6.74; found C 91.83, H 6.82.

1,1,2,2-Tetrakis(3,5-dimethylphenyl)acenaphthene 2d:

M.p. 238-240 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ 7.78 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.56 (dd, J = 8.3, 7.2 Hz, 2H), 7.10 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 6.53 (s, 4H), 6.47 (s, 8H); ^{13}C NMR δ 150.53, 144.25, 137.59, 135.17, 131.31, 129.30, 128.05, 126.68, 124.06, 122.99, 76.41, 21.24; IR (KBr) 3006, 2914, 2858, 1595, 1503, 1463, 1377, 1360, 1156, 851, 835, 829, 788, 762, 703, 666 cm^{-1} ; LR-MS (EI) m/z (%): 571 (52), 570 (M^+ , bp); HR-MS (EI) found 570.3315, calcd. for $\text{C}_{44}\text{H}_{42}$: 570.3287; Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{44}\text{H}_{42}$ + 0.5 MeCN: C 91.44, H 7.43; found C 91.27, H 7.58.

1,1,2,2-Tetrakis(4-fluorophenyl) acenaphthene 2e:

M.p. 188-189 °C; ^1H NMR (CDCl_3) δ 7.79 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.56 (dd, $J = 8.3, 7.2$ Hz, 2H), 7.11 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.83 (dd, $J = 8.6, 5.3$ Hz, 8H), 6.61 (t, $J = 8.6$ Hz, 8H); ^{13}C NMR δ 160.82 ($J_{\text{C-F}} = 247$ Hz), 149.44, 140.25, 136.57, 132.37 ($J_{\text{C-F}} = 7.5$ Hz), 131.58, 128.44, 123.96, 123.53, 113.60 ($J_{\text{C-F}} = 21.2$ Hz), 74.33 ; IR (KBr) 3073, 3049, 2924, 2858, 1604, 1505, 1363, 1332, 1232, 1161, 1105, 1013, 861, 822, 796, 782, 774, 581, 551, 540, 520, 512, 502, 495 cm^{-1} ; LR-MS (EI) m/z (%): 531 (39), 530 (M^+ , bp), 435 (22), 340 (12), 339 (15), 338 (20), 327 (15), 325 (16), 233 (16), 201 (26); HR-MS (EI) found 530.1633, calcd. for $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{F}_4$: 530.1658; Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{F}_4 + 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$: C 80.41, H 4.79; found C 80.31, H 4.92.

Details of X-ray Analyses

Crystal data for 1a•AcOEt : CCDC 704958

Crystals were obtained by recrystallizing from AcOEt. $C_{54}H_{60} \cdot C_4H_8O_2$, M 797.17, yellow block, $0.45 \times 0.15 \times 0.15$ mm³, triclinic $P1bar$, $a = 12.371(3)$, $b = 13.539(3)$, $c = 15.476(3)$ Å, $\alpha = 75.561(13)^\circ$, $\beta = 73.142(13)^\circ$, $\gamma = 76.873(13)^\circ$, $V = 2368.7(9)$ Å³, $\rho(Z = 2) = 1.118$ g cm⁻³. A total 10003 unique data ($2\theta_{max} = 55^\circ$) were measured at $T = 113$ K by Rigaku Mercury CCD apparatus (Mo K α radiation, $\lambda = 0.71070$ Å). Numerical absorption correction was applied ($\mu = 0.65$ cm⁻¹). The structure was solved by the direct method (SIR97) and refined by the full-matrix least-squares method on F^2 with anisotropic temperature factors for non-hydrogen atoms. All the hydrogen atoms were located at the calculated positions and refined with riding. The final $R1$ and $wR2$ values are 0.102 ($I > 2\sigma I$) and 0.215 (all data) for 10003 reflections and 613 parameters. Estimated standard deviations are 0.004-0.011 Å for bond lengths and 0.2-0.8° for bond angles, respectively.

Crystal data for 1b : CCDC 704959

Crystals were obtained by recrystallizing from CH₂Cl₂/hexane. $C_{42}H_{36}$, M 540.75, colorless platelet, $0.35 \times 0.20 \times 0.03$ mm³, triclinic $P1bar$, $a = 9.155(3)$, $b = 12.079(3)$, $c = 14.414(4)$ Å, $\alpha = 73.416(13)^\circ$, $\beta = 84.957(18)^\circ$, $\gamma = 74.926(15)^\circ$, $V = 1474.8(7)$ Å³, $\rho(Z = 2) = 1.218$ g cm⁻³. A total 6504 unique data ($2\theta_{max} = 55^\circ$) were measured at $T = 123$ K by Rigaku Mercury CCD apparatus (Mo K α radiation, $\lambda = 0.71070$ Å). Numerical absorption correction was applied ($\mu = 0.69$ cm⁻¹). The structure was solved by the direct method (SIR97) and refined by the full-matrix least-squares method on F^2 with anisotropic temperature factors for non-hydrogen atoms. All the hydrogen atoms were located at the calculated positions and refined with riding. The final $R1$ and $wR2$ values are 0.095 ($I > 2\sigma I$) and 0.321 (all data) for 6504 reflections and 415 parameters. Estimated standard deviations are 0.003-0.006 Å for bond lengths and 0.2-0.3° for bond angles, respectively.

Crystal data for 1c : CCDC 704960

Crystals were obtained by recrystallizing from CH₂Cl₂/hexane. $C_{38}H_{28}$, M 484.64, yellow block, $0.50 \times 0.10 \times 0.07$ mm³, monoclinic $C2/c$, $a = 14.608(4)$, $b = 11.225(3)$, $c = 15.541(4)$ Å, $\beta = 101.808(4)^\circ$, $V = 2494.3(10)$ Å³, $\rho(Z = 4) = 1.290$ g cm⁻³. A total 2795 unique data ($2\theta_{max} = 55^\circ$) were measured at $T = 123$ K by Rigaku Mercury CCD apparatus (Mo K α radiation, $\lambda = 0.71070$ Å). Numerical absorption correction was applied ($\mu = 0.73$ cm⁻¹). The structure was solved by the direct method (SIR92) and refined by the full-matrix least-squares method on F^2 with anisotropic temperature factors for non-hydrogen atoms. All the hydrogen atoms were located at the calculated positions and refined with riding. The final $R1$ and $wR2$ values are 0.079 ($I > 2\sigma I$) and 0.148 (all data) for 2795 reflections and 187 parameters. Estimated standard deviations are 0.0019-0.003 Å for bond lengths and 0.10-0.2° for bond angles, respectively.

Crystal data for 1d : CCDC 705129

Crystals were obtained by recrystallizing from CH₂Cl₂/hexane. C₄₆H₄₄, *M* 596.85, colorless block, 0.65 × 0.30 × 0.15 mm³, triclinic *P*1bar, *a* = 10.4116(18), *b* = 11.278(2), *c* = 15.559(3) Å, α = 86.359(9)°, β = 82.619(8)°, γ = 72.291(5)°, *V* = 1725.4(5) Å³, ρ (*Z* = 2) = 1.149 g cm⁻³. A total 7613 unique data ($2\theta_{\max}$ = 55°) were measured at *T* = 153 K by Rigaku Mercury CCD apparatus (Mo K α radiation, λ = 0.71070 Å). Numerical absorption correction was applied (μ = 0.64 cm⁻¹). The structure was solved by the direct method (SIR97) and refined by the full-matrix least-squares method on *F*² with anisotropic temperature factors for non-hydrogen atoms. All the hydrogen atoms were located at the calculated positions and refined with riding. The final *R*1 and *wR*2 values are 0.065 (*I* > 2 σ *I*) and 0.212 (all data) for 7613 reflections and 459 parameters. Estimated standard deviations are 0.0019-0.004 Å for bond lengths and 0.11-0.2° for bond angles, respectively.

Crystal data for 1e : CCDC 704961

Crystals were obtained by recrystallizing from benzene/hexane. C₃₈H₂₄F₄, *M* 556.60, colorless block, 0.20 × 0.05 × 0.05 mm³, triclinic *P*1bar, *a* = 10.4322(18), *b* = 11.251(2), *c* = 12.311(2) Å, α = 75.605(9)°, β = 80.386(11)°, γ = 73.297(11)°, *V* = 1333.4(4) Å³, ρ (*Z* = 2) = 1.386 g cm⁻³. A total 5902 unique data ($2\theta_{\max}$ = 55°) were measured at *T* = 123 K by Rigaku Mercury CCD apparatus (Mo K α radiation, λ = 0.71070 Å). Numerical absorption correction was applied (μ = 0.99 cm⁻¹). The structure was solved by the direct method (SIR97) and refined by the full-matrix least-squares method on *F*² with anisotropic temperature factors for non-hydrogen atoms. All the hydrogen atoms were located at the calculated positions and refined with riding. The final *R*1 and *wR*2 values are 0.069 (*I* > 2 σ *I*) and 0.186 (all data) for 5902 reflections and 404 parameters. Estimated standard deviations are 0.003-0.005 Å for bond lengths and 0.2-0.3° for bond angles, respectively.

Crystal data for 2a : CCDC 704962

Crystals were obtained by recrystallizing from CH₂Cl₂/MeOH. C₅₂H₅₈, *M* 683.03, colorless block, 0.25 × 0.10 × 0.10 mm³, monoclinic *P*2₁/*c*, *a* = 11.9629(19), *b* = 10.1472(15), *c* = 34.608(6) Å, β = 98.807(3)°, *V* = 4151.6(11) Å³, ρ (*Z* = 4) = 1.093 g cm⁻³. A total 9075 unique data ($2\theta_{\max}$ = 55°) were measured at *T* = 123 K by Rigaku Mercury CCD apparatus (Mo K α radiation, λ = 0.71070 Å). Numerical absorption correction was applied (μ = 0.61 cm⁻¹). The structure was solved by the direct method (SIR97) and refined by the full-matrix least-squares method on *F*² with anisotropic temperature factors for non-hydrogen atoms. All the hydrogen atoms were located at the calculated positions and refined with riding. The final *R*1 and *wR*2 values are 0.066 (*I* > 2 σ *I*) and 0.154 (all data) for 9075 reflections and 577 parameters. Estimated standard deviations are 0.003-0.02 Å for bond lengths and 0.2-1.3° for bond angles, respectively.

Crystal data for 2b : CCDC 704963

Crystals were obtained by recrystallizing from CH₂Cl₂/MeOH. C₃₈H₃₄, *M* 490.69, colorless block, 0.20 × 0.20 × 0.20 mm³, triclinic *P*1bar, *a* = 9.2341(14), *b* = 12.1584(11), *c* = 14.746(2) Å, α = 71.019(11)°, β = 85.892(14)°, γ = 67.230(10)°, *V* = 1440.7(3) Å³, ρ (*Z* = 2) = 1.131 g cm⁻³. A total 6079 unique data ($2\theta_{\max}$ = 55°) were measured at *T* = 123 K by Rigaku Mercury CCD apparatus (Mo K α radiation, λ = 0.71070 Å). Numerical absorption correction was applied (μ = 0.64 cm⁻¹). The structure was solved by the direct method (SIR97) and refined by the full-matrix least-squares method on *F*² with anisotropic temperature factors for non-hydrogen atoms. All the hydrogen atoms were located at the calculated positions and refined with riding. The final *R*1 and *wR*2 values are 0.059 (*I* > 2 σ *I*) and 0.165 (all data) for 6079 reflections and 396 parameters. Estimated standard deviations are 0.002-0.004 Å for bond lengths and 0.15-0.2° for bond angles, respectively.

Crystal data for 2d: CCDC 715130

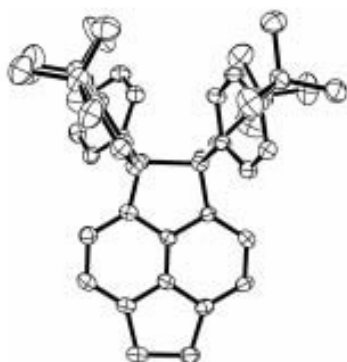
Crystals were obtained by recrystallizing from CH₂Cl₂/MeOH. C₄₄H₄₂, *M* 570.82, colorless platelet, 0.30 × 0.20 × 0.05 mm³, monoclinic *P*2₁/*c*, *a* = 13.097(3), *b* = 14.917(3), *c* = 16.639(4) Å, β = 95.881(4)°, *V* = 3233.7(13) Å³, ρ (*Z* = 4) = 1.172 g cm⁻³. A total 7082 unique data ($2\theta_{\max}$ = 55°) were measured at *T* = 123 K by Rigaku Mercury CCD apparatus (Mo K α radiation, λ = 0.71070 Å). Numerical absorption correction was applied (μ = 0.66 cm⁻¹). The structure was solved by the direct method (SIR92) and refined by the full-matrix least-squares method on *F*² with anisotropic temperature factors for non-hydrogen atoms. All the hydrogen atoms were located at the calculated positions and refined with riding. The final *R*1 and *wR*2 values are 0.056 (*I* > 2 σ *I*) and 0.085 (all data) for 7082 reflections and 440 parameters. Estimated standard deviations are 0.002-0.003 Å for bond lengths and 0.15-0.2° for bond angles, respectively.

Crystal data for 2e : CCDC 704964

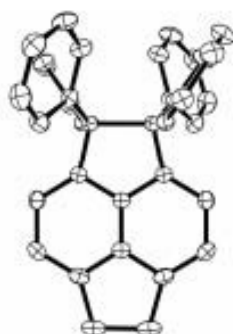
Crystals were obtained by recrystallizing from CH₂Cl₂/MeOH. C₃₆H₂₂F₄, *M* 530.56, yellow block, 0.70 × 0.40 × 0.20 mm³, orthorhombic *P*bca, *a* = 22.024(4), *b* = 16.010(3), *c* = 28.977(6) Å, *V* = 10217(3) Å³, ρ (*Z* = 16) = 1.293 g cm⁻³. A total 11242 unique data ($2\theta_{\max}$ = 55°) were measured at *T* = 123 K by Rigaku Mercury CCD apparatus (Mo K α radiation, λ = 0.71070 Å). Numerical absorption correction was applied (μ = 0.93 cm⁻¹). The structure was solved by the direct method (SIR97) and refined by the full-matrix least-squares method on *F*² with anisotropic temperature factors for non-hydrogen atoms. All the hydrogen atoms were located at the calculated positions and refined with riding. The final *R*1 and *wR*2 values are 0.046 (*I* > 2 σ *I*) and 0.045 (all data) for 11242 reflections and 765 parameters. Estimated standard deviations are 0.002-0.003 Å for bond lengths and 0.13-0.2° for bond angles, respectively.

ORTEP drawings

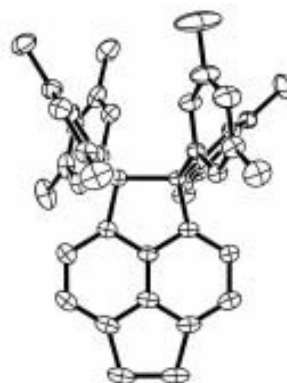
1a



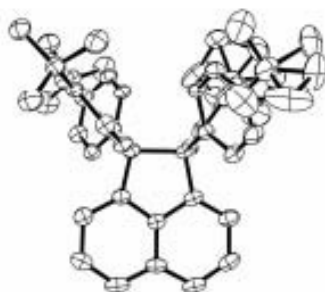
1c



1d



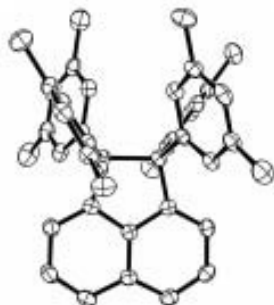
2a



2b



2d



2e



Fig. S1 X-ray structures of HPEs 1a,c,d/2a,b,d,e determined by low-temperature analyses.

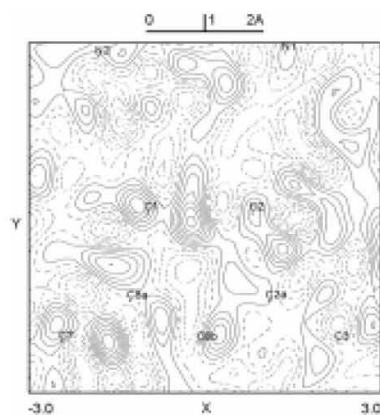


Fig. S2 Difference electron-density map (*D* map) around the ultralong bond in acri-**1** measured at 413 K (one of the two crystallographically independent molecules with a longer C-C bond). The contour interval is 0.05 e angstrom⁻³ with the solid lines as positive and the dotted lines as zero and negative.

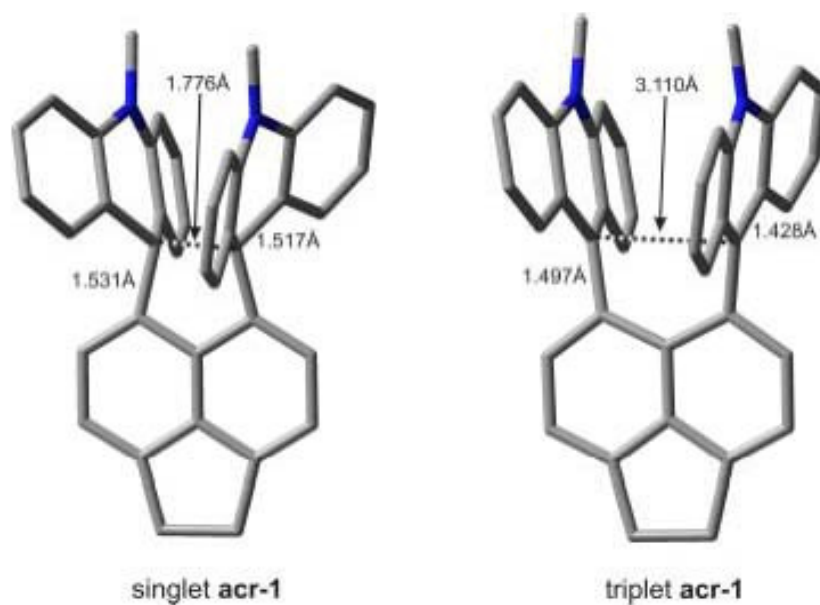


Fig. S3 Calculated (UB3LYP/6-31 G*) geometries of both singlet and triplet species of **acr-1** (both C_2 symmetry). Hydrogens are omitted for clarity. Important bond lengths are given in Å.

Table S1 Calculated (TD UB3LYP/6-31G*) absorption bands of both singlet and triplet species of **acr-1** (strong bands, in bold face).

singlet acr-1			triplet acr-1		
transition nr	λ_{\max} [nm]	transition dipole	transition nr	λ_{\max} [nm]	transition dipole
1	362	0.0028	1	692	0.0000
2	340	0.0665	2	572	0.0003
3	314	0.0430	3	558	0.0002
			4	531	0.0073
			5	502	0.0104
			6	496	0.0001
			7	477	0.0001
			8	475	0.0303
			9	450	0.0440
			10	450	0.0006
			11	445	0.0007
			12	438	0.0195
			13	413	0.0195
			14	412	0.0001
			15	406	0.0017

4.5.1 Berechnungen der Anteile der elektronischen und sterischen Faktoren der ultralangen C-C-Einfachbindungen

Die ultralange Bindung der Verbindung **26** konnte durch experimentelle und theoretische Ergebnisse als eine normale C-C-Einfachbindung bei niedrigen Temperaturen klassifiziert werden. Allerdings bleibt die Frage offen, welche Faktoren eine solch lange Bindung initiieren können. Als Hauptfaktoren können sterische und elektronische Effekte angeführt werden, wie diese aber im Verhältnis zueinander stehen, ist nicht abschließend geklärt. Am Beispiel des Tetraphenylsystems **50** (s. Abb. 40) wurde versucht, die Relation der beiden Hauptfaktoren zu ermitteln. Die elektronischen Faktoren der Verbindung **50**, die auch als Through-bond-

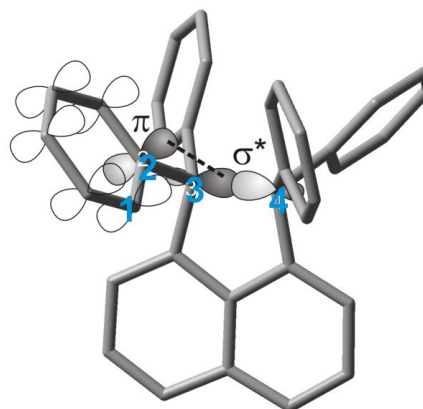


Abbildung 40. π - σ^* -Wechselwirkung zwischen den Phenylringen und der Bindungslänge d der Verbindung **50**. θ ist der Diederwinkel der nummerierten Kohlenstoffatome (C1, C2, C3 und C4).

Wechselwirkung bezeichnet werden, sind am größten, wenn sich die π -Orbitale der Phenylsubstituenten und das σ^* -Orbital der Bindung bei einem Diederwinkel von 90° maximal überlappen (s. Abb. 40). Ein Elektronentransfer von π zu σ^* würde die Bindung schwächen, die Bindungslänge erhöhen und die Kraftkonstante verringern. Die optimale Überlappung der Orbitale in den Tetraphenylsystemen wird durch Gleichung 15 bestimmt. Die Summe der Abweichungen der Diederwinkel der vier Phenylringe von 90° wird definiert als $\Delta\theta$.

$$\Delta\theta = \sum_{i=1}^4 |90^\circ - \theta| \quad (15)$$

Je größer $\Delta\theta$, desto kleiner ist die π - σ^* Orbitalüberlappung und desto kleiner ist auch die Through-bond-Wechselwirkung. Bei der Auftragung der Bindungslänge d als Funktion von $\Delta\theta$ der Röntgenstrukturen wird deutlich, dass $\Delta\theta$ zwar mit der Bindungslänge d korreliert, jedoch ist dies kein eindeutiger Beweis für die Existenz

von Through-bond-Wechselwirkungen (s. Abb. 41). Die sterischen Abstoßungen könnten sich auch durch die Drehungen der Phenylringe erhöhen.

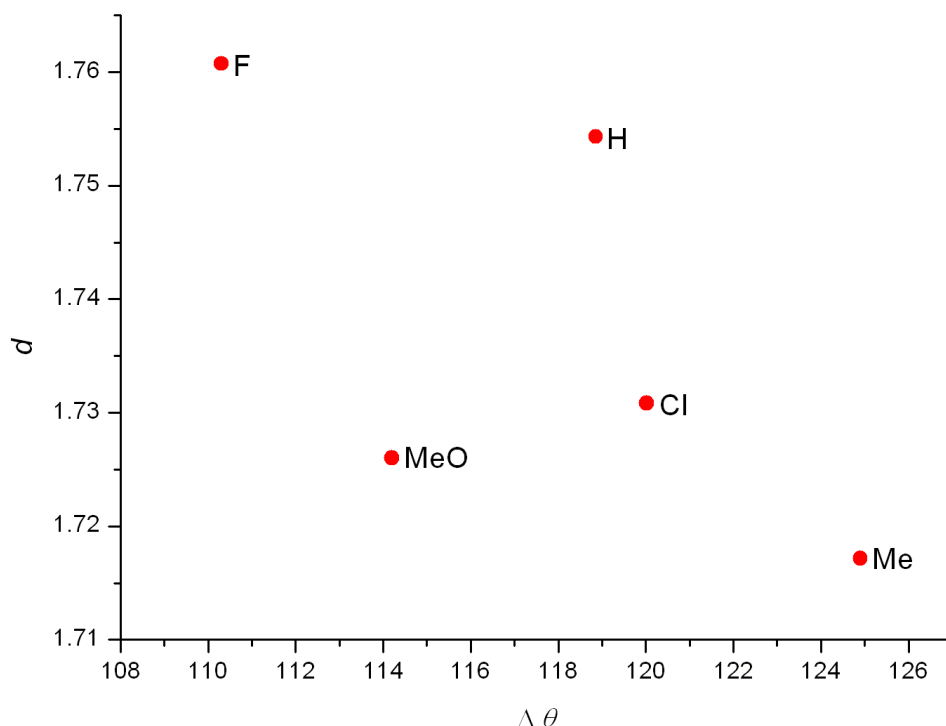


Abbildung 41. Bindungslänge d als Funktion von $\Delta\theta$ der untersuchten Röntgenstrukturen.

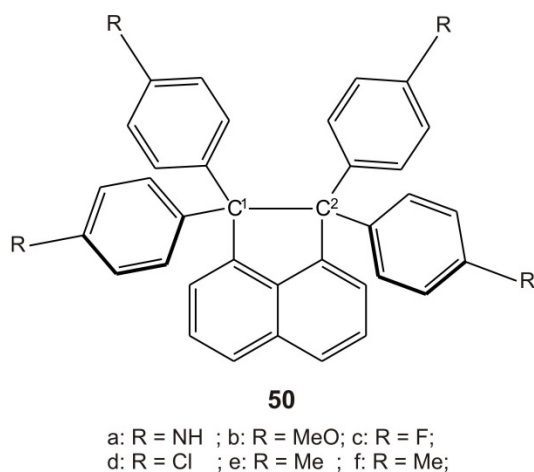


Abbildung 42. Die Verbindung **50** mit verschiedenen Substituenten in *para*-Position der Phenylringe.

Um Klarheit über das Verhältnis der elektronischen und sterischen Faktoren zu erhalten, müssen diese getrennt voneinander ermittelt werden. Through-bond-Wechselwirkungen hängen nicht nur von der π - σ^* -Überlappung ab, sondern auch von der Energiedifferenz der wechselwirkenden π und σ^* Orbitale, auch bezeichnet als HOMO-Energie (der Phenylsubstituenten). Elektronenschiebende Substituenten (z.B. NH_2 -Substituenten) erhöhen die Energiedifferenz der wechselwirkenden π und σ^* Orbitale und somit auch die

Bindungslänge d , elektronenziehende Substituenten agieren gegenteilig. Die Substituenten NH_2 , MeO, F, Cl, Me und H wurden der Verbindung **50** in *para*-

Position der Phenylringe hinzugefügt und anschließend optimiert (s. Abb. 42). Die Bindungslänge d der unterschiedlich substituierten Tetraphenylsysteme wird als Funktion der berechneten HOMO-Energien der korrespondierenden Benzolderivate aufgetragen (s. Abb. 43). Die Berechnungen wurden auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-31G* durchgeführt. Die HOMO-Energien korrelieren mit der Bindungslänge d der Tetraphenylsysteme. Abweichungen zeigen nur die halogensubstituierten Verbindungen **50c** und **50d** (Chlor und Fluor), die einen starken negativ induktiven Effekt besitzen, welcher sich über die σ -Bindung auswirkt.

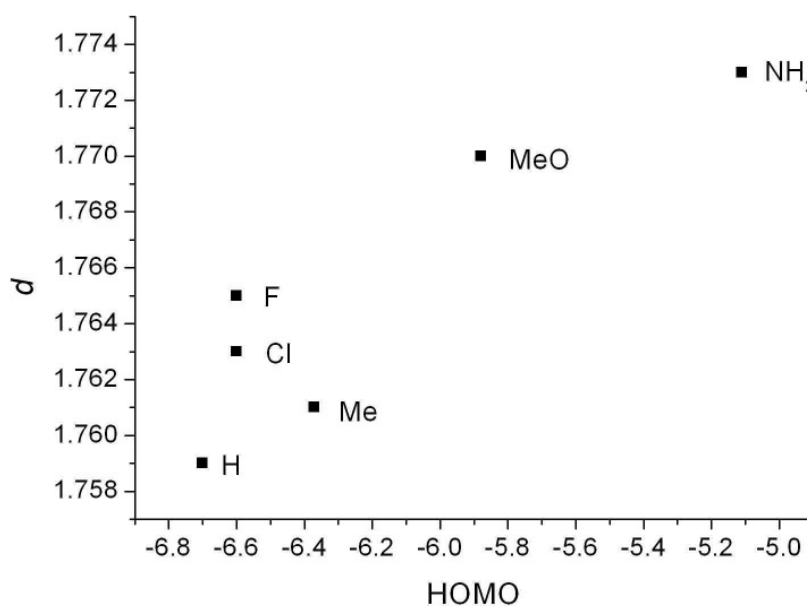


Abbildung 43. Auftragung der Bindungslänge d der optimierten Tetraphenylsysteme als Funktion der HOMO-Energien der korrespondierenden Benzolderivate.

Die Diederwinkel aller optimierten Verbindungen **50a-f** sind nahezu äquivalent ($\Delta\theta = 113.6 \pm 0.6^\circ$). In der *para*-Position sind die Substituenten mehr als 5 Å voneinander entfernt. Somit können sterische Abstoßungen für die minimalen Veränderungen der Bindungslänge ($d = 1.759$ Å) des Grundsystems (nicht substituiert) und des NH₂-substituierten Tetraphenylsystems ($d = 1.775$ Å) nicht in Frage kommen. Die Vergrößerung der Bindungslänge um 0.024 Å muss demnach auf elektronischen Effekten beruhen. Es ist allerdings zu beachten, dass das Grundsystem eine ultralange Bindung von $d = 1.759$ Å besitzt, welche sowohl durch

elektronische, als auch durch sterische Effekte zustande kommt. Um den elektronischen Einfluss zu bestimmen, wurde das Diphenylsystem **51** berechnet, in dem die Phenylringe diagonal entgegengesetzt positioniert waren, um die sterische Abstoßung deutlich zu reduzieren.

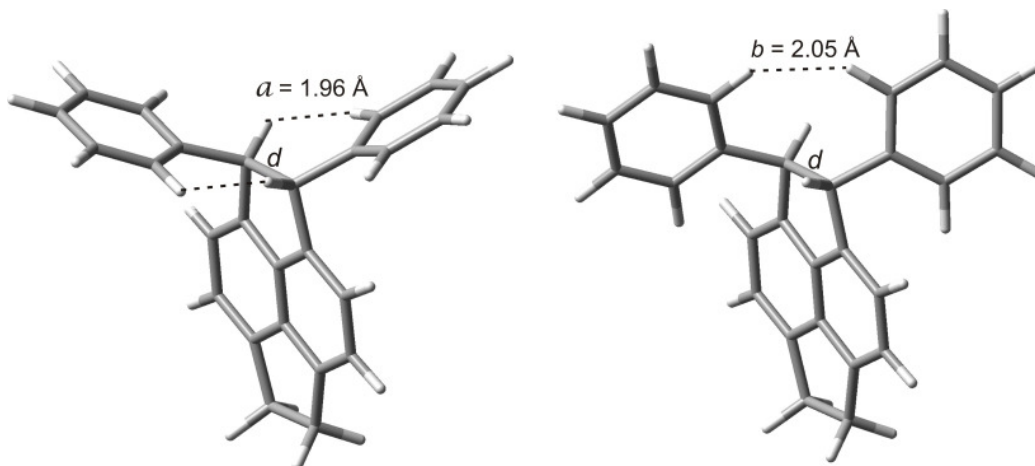


Abbildung 44. Das Diphenylsystem **51** mit den zwei sterischen Hauptwechselwirkungen der Wasserstoffatome a und b. Der Diederwinkel θ beträgt 160° (links) und 250° (rechts).

Der Diederwinkel des Diphenylsystems wurde schrittweise von 80° auf 280° verändert, um dessen Abhängigkeit von der Bindungslänge zu bestimmen. Die maximale Überlappung erfolgte bei $\theta = 90^\circ$, die minimale bei $\theta = 180^\circ$.

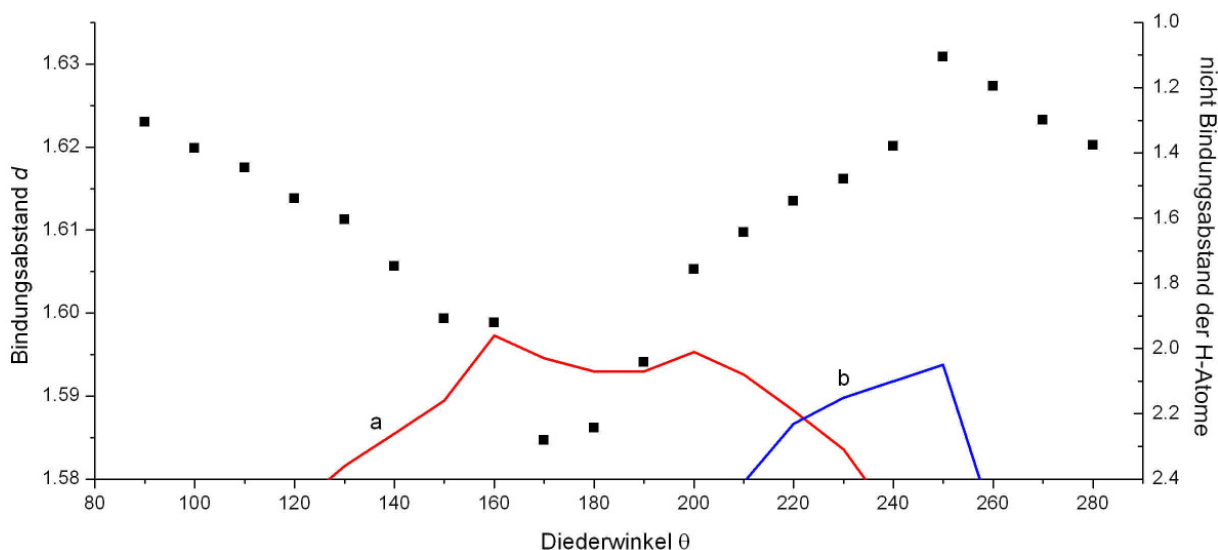


Abbildung 45. Bindungslänge als Funktion des Diederwinkels θ des Diphenylsystems **51** (schwarze Quadrate) berechnet auf B3LYP/6-31G*. Der Nicht-Bindungsabstand der Wasserstoffatome a und b ist zusätzlich eingetragen.

Wären nur elektronische Effekte vorhanden, würde man eine cosinus-ähnliche Kurve erhalten mit einem Minimum bei $\theta = 0^\circ$ und 180° sowie einem Maximum bei 90° und 270° . Die Abweichungen von der cosinus-ähnlichen Kurve sind bei ($\theta = 160^\circ, 200^\circ, 250^\circ$) zu identifizieren. Diese werden durch sterische Abstoßungen der Wasserstoffatome (s. Abb. 44 und 45) verursacht. Um den Beitrag des $\pi - \sigma^*$ Effektes abzuschätzen, wird die Differenz der Bindungslänge d der maximalen (bei 180° : 1.623 Å) sowie der minimalen $\pi - \sigma^*$ -Wechselwirkungen (bei 90° : 1.584 Å) berechnet. Die Verlängerung (Differenz) durch die $\pi - \sigma^*$ -Wechselwirkungen beträgt demnach 0.039 Å. Eine ähnliche Analyse wurde mit einem monophenylsubstituierten Pyracensystem durchgeführt, wobei dort die Differenz der Bindungslänge d der maximalen und minimalen $\pi - \sigma^*$ -Wechselwirkungen 0.018 Å ist. Im Vergleich zum Diphenylsystem mit einer Bindungslängendifferenz von 0.039 Å ist die Differenz des Monophenylsystems mit 0.018 Å fast genau halb so groß. Bei einem Tetraphenylsystem würde man daher eine Bindungslängenvergrößerung, verursacht durch eine $\pi - \sigma^*$ -Wechselwirkung, von mindestens 0.072 Å erwarten. Die Berechnungen auf B3LYP/6-31G* ergeben, dass bei einem unsubstituierten Pyracen (keine Phenylgruppen) die Bindungslänge 1.585 Å und bei einem Tetraphenylsystem 1.763 Å beträgt. Die Verlängerung (Differenz) durch die vier Phenylgruppen entspricht somit 0.178 Å. Demzufolge beträgt der Anteil der $\pi - \sigma^*$ -Wechselwirkungen ca. 40 % der Bindungsverlängerung (0.072 Å), die restlichen 60 % kommen durch sterische Faktoren zustande.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Potentialhyperflächen mit $(\text{CH})_n^{m+}$ oder $(\text{CH})_n^{m-}$ der verschiedenen homologen Reihen der Annulenkationen ([9], [13], [17] und [21]), Annulenanionen ([11], [15] and [19]) sowie der Annulendikationen ([10], [14] und [18]) und Annulendianionen ([10], [14] und [18]) untersucht. Die stabilsten Möbius- und Hückelisomere wurden strukturell aufgeklärt und ihre thermodynamischen sowie kinetischen Eigenschaften berechnet, wobei die Kinetik bezüglich der möglichen Ringschlussreaktionsprodukte bestimmt wurde. Bei einem [36]Annulenderivat wurde manuell ein Konformationsensemble erstellt. Die topologischen Eigenschaften wurden an diesen Isomeren sowie den vorhandenen Röntgenstrukturen bestimmt. Zusätzlich wurde der Bindungscharakter des thermochromen Dispiropyracens **26** charakterisiert und die Ursachen dessen ultralanger Bindung quantitativ ermittelt.

Das [9]Annulenkation liegt in zwei isomeren Formen vor (s. Abb. 46), in einer bootähnlichen Hückelkonformation mit C_s Symmetrie **18b** und einer helicalen C_2 symmetrischen Möbiusstruktur **18a**.

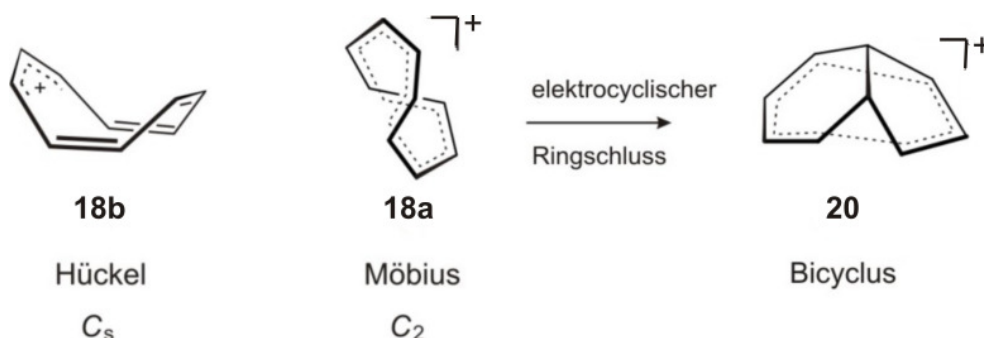


Abbildung 46. Elektrocyclische Ringschlussreaktion des Isomers **18** zum bicyclischen Produkt **20**.

Das globale Minimum konnte aufgrund der widersprüchlichen Ergebnisse mit den Methoden KMLYP, BH&HLYP, B3LYP und SCS-MP2 nicht ermittelt werden. Daher wurden Singlepoint-Berechnungen auf CCSD(T)/cc-pVTZ der SCS-MP2 optimierten Strukturen durchgeführt. Die Energien wurden mit Hilfe der Complete-Basis-Set-

Extrapolation (CBS) unter Einsatz des Helgaker-Schemas auf dem SCS-MP2-Niveau abgeschätzt und durch die Lösungsmittel- (Acetonitril), Enthalpie- und Frozen Core-Korrekturen berichtigt. Die Energiedifferenz betrug 0.13 kcal/mol, wobei die stabilste Struktur das Möbiusisomer **18a** darstellte. Zusätzlich wurden die beiden Strukturen auf dem CCSD(T)-Niveau optimiert, die relativen Energien wurden mit CBS und den zuvor genannten Korrekturen auf 0.04 kcal/mol reduziert. Aufgrund des Berechnungsfehlers (u. a. bei der Lösungsmittelkorrektur, RI-Näherung) von 0.1 kcal/mol, können die Möbiusstruktur **18a** und das Hückelisomer **18b** als isoenergetisch angesehen werden. Die theoretischen Ergebnisse wurden durch experimentelle Untersuchungen ergänzt. Bei der Nanosekunden-Laserflashphotolyse (LFP) des nichtdeuterierten 9-Chlorbicyclonatriens wurde eine Spezies identifiziert, die im langwelligen Bereich absorbiert (570 nm) (s. Abb. 47).

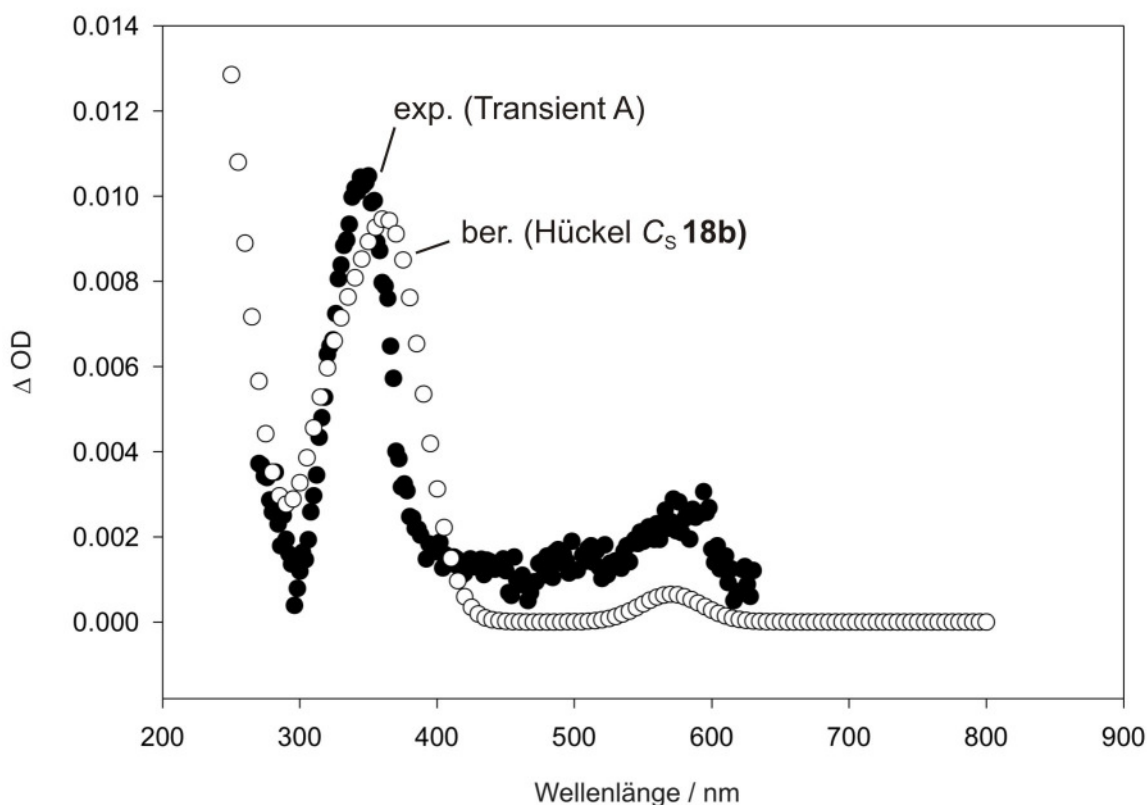


Abbildung 47. Transient A (schwarz gefüllte Kreise), experimentelles

Transientendifferenzspektrum beobachtet nach der LFP von **1H** in Acetonitril unter Argon.

Das UV-Vis-Spektrum des Hückelisomers **18b** mit C_s-Symmetrie (weiße Kreise) wurde auf

TD-B3LYP/6-31G*//BH&HLYP/aug-cc-pVTZ berechnet.

Theoretische Berechnungen offenbarten, dass nur die Hückelstruktur **18b** eine Absorption in diesem Bereich aufweist, die anderen Isomere des [9]Annulenkatens, inklusive des Möbiusisomers **18a**, die bicyclische Vorstufe, das 9-Chlorbicyclononatrien oder das Abfangprodukt zeigten keine elektronischen Übergänge über 370 nm. Die experimentellen Ergebnisse schließen die Anwesenheit des Möbiusisomers in geringen Konzentrationen nicht aus, so dass vermutlich die Möbiusstruktur **18a** mit der Hückelspezies **18b** in einem schnellen Gleichgewicht vorliegt, wobei das Gleichgewicht auf der Seite des Hückelisomers **18b** liegen würde.

Die theoretische Berechnung der Potentialhyperfläche des [13]Annulenkatens ergab, dass das aromatische Möbiusisomer **40a** mit C_2 -Symmetrie eine stabile Möbiusstruktur aufweist im Vergleich zur stabilsten nichtaromatischen C_s -symmetrischen Hückelstruktur. Dies wurde mit allen eingesetzten Methoden (DFT, SCS-MP2 und Coupled-Cluster) bestätigt. Die Energiedifferenz der Singlepoint-Berechnungen auf CCSD(T)/cc-pVTZ der SCS-MP2 optimierten Strukturen bezüglich des stabilsten Hückelisomers beträgt 10.0 kcal/mol. Zusätzlich wurden verschiedene electrocyclische Ringschlussreaktionen ermittelt. Die energetisch günstigste Ringschlussreaktion ist in Abb. 48 dargestellt. Eine direkte electrocyclische Reaktion ausgehend vom Möbiusannulenkat **40a**, die energetisch günstiger ist als die in Abb. 48, wurde nicht gefunden.

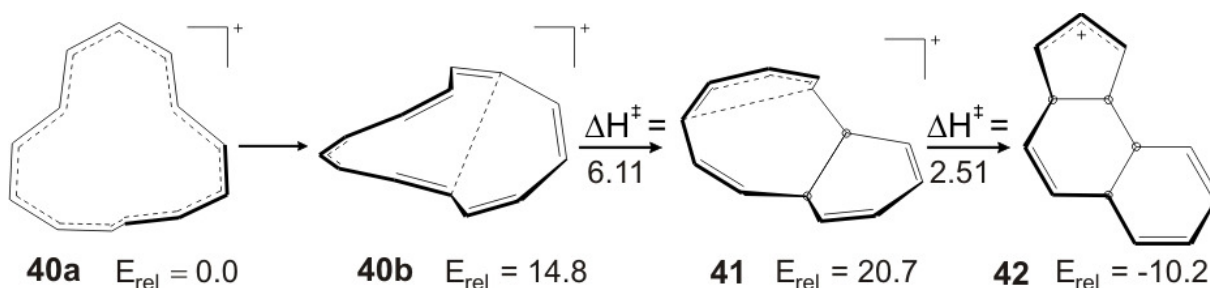


Abbildung 48. Das Möbiusisomer **40a** wandelt sich zur Struktur **40b** um, welche den Bicyclus **41** bildet, der den electrocyclischen Ringschluss zu Produkt **42** eingeht. Die relativen Energien sowie die Aktivierungsenergien wurden auf B3PW91/6-311+G** berechnet.

Die getwistete Struktur **40a** muss die Form des Isomers **40b** annehmen, welches das bicyclische System **41** mit einer Aktivierungsbarriere von 6.11 kcal/mol bildet. Anschließend wandelt sich die Verbindung **41** mit einer Energiebarriere von 2.51 kcal/mol zum Tricyclus **42** um. Sämtliche untersuchten electrocyclischen Reaktionen besitzen eine „absolute“ Aktivierungsbarriere von mindestens 23 kcal/mol bezüglich B3PW91/6-311+G** (22 kcal/mol bezüglich BH&HLYP/6-311+G**). Folglich zeigt das Möbiusisomer **40a** eine hohe kinetische Stabilität, so dass eine mögliche Synthese bzw. Isolierung oder Detektion aus theoretischer Sicht vielversprechend ist. Zusätzlich zu den [13]Annulenkationen wurden auch die [17]- und [21]Annulenkationen untersucht. Zwar wurden die stabilsten Möbius- und Hückelstrukturen charakterisiert, doch ähnlich wie bei dem [9]Annulenkation waren die DFT und SCS-MP2 Methoden inkonsistent. Welches der beiden Isomere mit unterschiedlicher Topologie das globale Minimum darstellt, konnte daher nicht ermittelt werden. Coupled-Cluster-Methoden konnten aufgrund der Größe des Systems und der damit verbundenden zeitintensiven Rechnungen nicht durchgeführt werden.

Zusätzliche Berechnungen der Annulendikationen mit ([10], [14] und [18]), der Annulendianionen ([10], [14] und [18]) sowie der Annulenanionen ([11], [15] und [19]) offenbarten weitere stabile Möbiusaromaten und stellen zugänglichere Syntheseeziele dar als das [13]Annulenkation. Der Möbiusaromat **43a** (HOMA = 0.86, NICS = -11.9) der [10]Annulendikationen lag 24.5 kcal/mol energetisch niedriger als die stabilste nichtaromatische Hückelstruktur **43b** (HOMA = 0.39, NICS = -0.36) bezüglich B3PW91/6-311+G** (s. Abb. 49). Die Enantiomerenumwandlung von **43a** über den Übergangszustand **43c** wird durch die niedrige Aktivierungsbarriere von 4.78 kcal/mol ermöglicht. Das Möbius-Aren **43a** kann sich auch zu einem homoaromatischen Bicyclus **52** ($\Delta H^\ddagger = 7.71$ kcal/mol) umwandeln, der 19.2 kcal/mol stabiler ist als das Möbiusisomer bezüglich B3PW91/6-311+G** (s. Abb. 49).

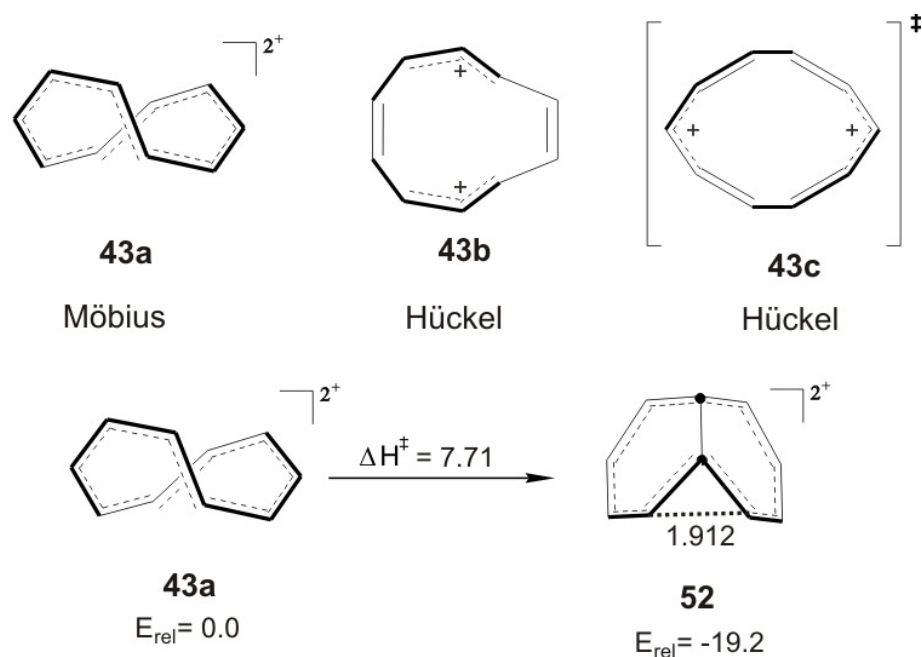


Abbildung 49. Isomere der [10]Annulendikationen **43a**, **43b** und **43c** sowie die elektrocyclische Ringschlussreaktion zum bicyclischen Produkt **52**. Relative Energien in kcal/mol bezüglich B3PW91/6-311+G^{**}. Die Wasserstoffatome wurden wegen der Übersichtlichkeit weggelassen. Der Nichtbindungsabstand des homoaromatischen Bicyclus ist in Ångström angegeben.

Somit ist das Möbiusdikation **43a** zwar thermodynamisch stabil, wandelt sich jedoch aufgrund der geringen kinetischen Stabilität relativ schnell zu dem thermodynamisch stabileren Bicyclus **52** um.

Bei den [10]Annulendianionen ist der stabilste Möbiusaromat **44a** (HOMA = 0.88, NICS = -11.7) um 1.42 kcal/mol energetisch niedriger als die stabilste Hückelspezies **44b**, die anti- bzw. nichtaromatische Eigenschaften aufweist mit einem HOMA-Wert von 0.52 und einem NICS-Wert von -3.72 (s. Abb. 50).

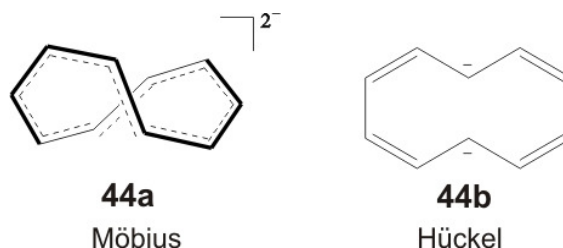


Abbildung 50. Darstellung der Isomere **44a** und **44b** der [10]Annulendianionen. Die Wasserstoffatome wurden wegen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Aufgrund der niedrigen Energiedifferenz ist eine mögliche Isolierung bzw. Detektion wenig erfolgversprechend. Daher wurde auf die Berechnung der kinetischen Stabilität verzichtet.

Das aromatische Möbiusisomer **39a** (HOMA = 0.98, NICS = -15.6) des [14]Annulendikations weist stattdessen eine hohe thermodynamische Stabilität (Energiedifferenz zur stabilsten Hückelstruktur 5.98 kcal/mol auf B3PW91/6-311+G**) auf. Die kinetische Stabilität wurde ermittelt, indem 51 verschiedene tricyclische Produkte auf dem Dichtefunktional B3PW91 untersucht wurden. Das energetisch niedrigste tricyclische System war jedoch bezüglich dem Möbiusisomer **39a** um 4.81 kcal/mol höher. Somit konnten weder di- noch tricyclische Systeme ermittelt werden, die energetisch tiefer liegen als das Möbiusisomer **39a**, welches somit das globale Minimum unter den mono-, di- sowie tricyclischen Systemen der PES der $(\text{CH})_{14}^{2+}$ darstellt.

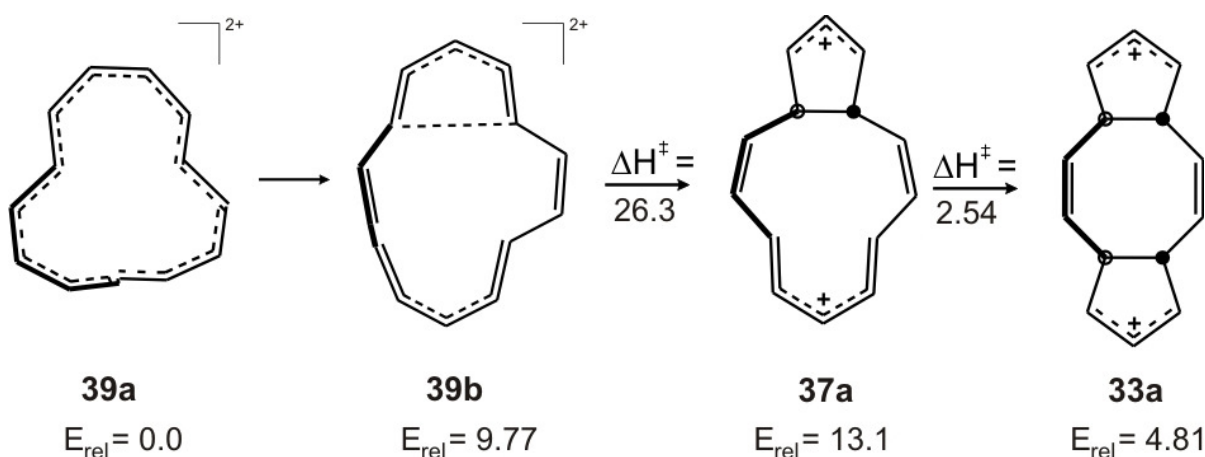


Abbildung 51. Electrocyclische Ringschlussreaktion des Möbiusisomers **39a** des [14]Annulendikations. Die relativen Energien sind in kcal/mol sind relativ zu **39a** bezüglich B3PW91/6-311+G** angegeben.

Eine direkte electrocyclische Reaktion ausgehend vom Möbiusspezies **39a**, welches energetisch stabiler war als die in Abb. 51 gezeigte, konnte nicht gefunden werden. Bei der electrocyclischen Reaktion in Abb. 51 wandelt sich das Möbiusisomer **39a** in **39b** um, welches die bicyclische Struktur **37a** bildet und anschließend electrocyclisch die Ringschlussreaktion zum tricyclischen Ring **33a** eingeht. Die hohe Energieschwelle von 38.61 kcal/mol würde eine Synthese des Möbiusannulens

bezüglich der Ringschlussreaktion erlauben. Somit stellen die nichtsubstituierten $[n]$ Annulene mit $4n$ π -Elektronen eine interessante Gruppe von Kohlenwasserstoffen dar, bei denen vor allem die (di)kationischen $[n]$ Annulene mittlerer Größe ($n = 13, 14$) stabile (thermodynamisch und kinetisch) möbiusaromatische Strukturen bilden.

Die Berechnungen der $[n]$ Annulene mit $4n$ π -Elektronen erfolgten mit unterschiedlichen DFT-Methoden: KMLYP, BH&HLYP, B3LYP, B3PW91, MPW91K und B2PLYP unter Verwendung des Basissatzes 6-311+G** sowie der skalierten SCS-MP2 Methode mit Hilfe des Ahlrich Basissatzes def2-TZVP. Coupled-Cluster-Berechnungen wurden durchgeführt, wenn dies aufgrund der Größe des Moleküls möglich war. Alle Methoden lieferten im Vergleich zur Coupled-Cluster-Methode inkonsistente Ergebnisse bezüglich der Energiedifferenzen, außer bei Berechnungen der $[10]^{2+}$ -, $[14]^{2+}$ - sowie $[13]^+$ Annulene. Das Dichtefunktional B3PW91 reproduziert ähnliche Energiedifferenzen bei den $[10]$ Annulendikationen wie die Coupled-Cluster-Methode. Bei den $[10]$ Annulendianionen währenddessen ähneln die relativen Energien (zufälligerweise) dem B3LYP Funktional, gefolgt vom B3PW91 Funktional. Nur die relativen Energien der $[11]$ Annulenanionen werden von allen DFT-Methoden, inklusive B3PW91, fehlerhaft im Vergleich zu den Resultaten mit CCSD(T) wiedergegeben. Daher sollte man grundsätzlich mit den Ergebnissen bezüglich der relativen Energien von Isomeren, insbesondere von Isomeren mit unterschiedlichen Bindungsmotiven, umsichtig umgehen. Coupled-Cluster-Methoden sind immer noch nötig und können nicht durch günstigere DFT-Methoden ersetzt werden. Um die höheren $[n]$ Annulene ($n > 14$) strukturell aufzuklären, werden besser entwickelte DFT- oder Berechnungen mit Coupled-Cluster-Methoden benötigt.

Das $[36]$ Annulenderivat **27** wurde von A. Mohebbi in einer vierstufigen Synthese unter Verwendung der McMurry-Kupplung dargestellt.^[90] Der angenommene Mechanismus wird durch theoretische Berechnungen unterstützt. Vier verschiedene Konformationen wurden aus unterschiedlichen Lösungsmitteln auskristallisiert. Zwei Konformationen besitzen eine einfach-getwistete Möbiusstruktur ($L_k = 1$), die

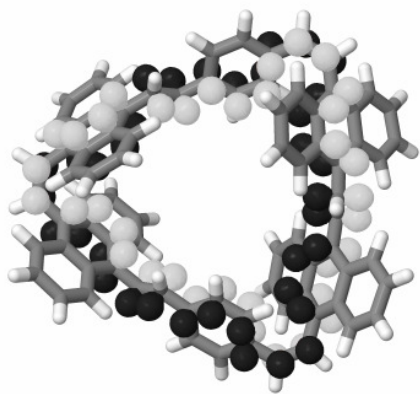


Abbildung 52. Darstellung der p-Orbitale des dreifach getwisteten Systems **27**.

anderen zwei eine doppelt-getwistete Hückelstruktur ($L_k = 2$). Aromatische oder antiaromatische Eigenschaften wurden im ^1H -NMR-Spektrum nicht nachgewiesen. Aufgrund der hohen Flexibilität der Verbindung **27** (Kurbelbewegung der *trans*-Ethen-, wippende Anthrylen- sowie die Rotation der Phenyleneinheiten) können sich in Lösung unzählige Konformationen bilden, die sich leicht ineinander umwandeln. Daher wurde ein Konformationsensemble theoretisch erstellt

und nach energetischen Kriterien sortiert. Innerhalb dieser Rangliste waren vier Konformere identisch mit den vier auskristallisierten Konformationen. Die topologischen Invarianten (Linking Number, Twist und Writhe) des Konformerensembles wurden bestimmt. Dabei zeigte sich, dass nur ein kleiner Anteil des Twists in den Writhe projiziert wird, der Betrag des Writhe ist sehr gering. Die p-Orbitale des Systems **50** sind eben angeordnet und die Bildung der Form Acht wird durch die Anthracenyleinheiten unterbunden. Innerhalb dieser Rangliste wurde auch ein dreifach getwistetes System gefunden (s. Abb. 52).

Nicht nur die Untersuchungen von topologischen Merkmalen, sondern auch von geometrischen Besonderheiten wurden im Rahmen dieser Arbeit analysiert. Das Dispiropyracen **26** besitzt eine überlangen C-C-Einfachbindung (1.791 Å bei 413 K, 1.771 Å bei 93 K). Durch verschiedene theoretische Methoden wurde bestätigt, dass es sich tatsächlich bei Raumtemperatur um eine „normale“ $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-C}_{\text{sp}^3}$ -Bindung handelt. Die Geometrien der Röntgenstrukturen mit den Bindungslängen 1.791 Å und 1.771 Å wurden im Singulett- und im Triplettzustand berechnet. Die Singulett-Triplett-Anregungslücke ist in beiden Fällen größer als 58 kcal/mol, bei einem diradikalischen Charakter wäre die Energiedifferenz deutlich kleiner. Zusätzlich wurden experimentell und theoretisch Ramanspektren ermittelt bzw. berechnet. Die

Spektren zeigen eine sehr gute Übereinstimmung und es wurden keine zusätzlichen Absorptionsbanden, die auf einen diradikalischen Charakter der Bindung schließen lassen würden, detektiert. Aufgrund der Ergebnisse kann der diradikalische Charakter der Bindung bei Raumtemperatur oder geringerer Temperatur nicht bestätigt, sondern eher als unbedeutend eingestuft werden. Bei hohen Temperaturen gibt es jedoch Indizien, die für ein Triplett-diradikal sprechen, welches im thermischen Gleichgewicht mit einer closed-shell Struktur liegt. So konnte ein Triplettminimum lokalisiert werden, welches 8.14 kcal/mol höher liegt als die optimierte Singulettstruktur. TD-Berechnungen offenbarten, dass dieses Triplettminimum mehrere Absorptionen im sichtbaren Bereich (bei 450 nm und 475 nm) aufweist, während für das Singulettminimum die Absorptionen bei 320 nm charakteristisch ist. Das Triplett-diradikal kann somit das thermochrome Verhalten des Dispiropyracens **26** im kristallinen Zustand erklären.

Eine ultralange Bindung wie z. B. beim Dispiropyracen **26** kann durch elektronische und sterische Effekte hervorgerufen werden.

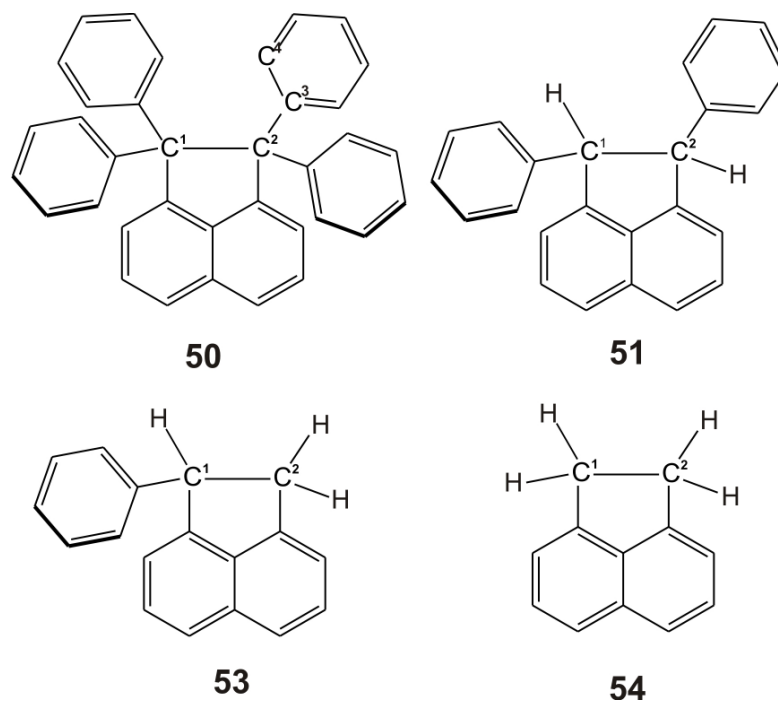


Abbildung 53. Das Tetraphenylpyracen- **50**, Diphenylpyracen- **51**, Monophenylpyracen- **53** und Pyracensystem **54**. Der Diederwinkel θ eines Phenylringes wird repräsentiert durch die Kohlenstoffatome C¹, C², C³ und C⁴ (s. System **50**, oben links).

Die quantitative Bestimmung der beiden Effekte wurde durch Berechnung des Tetraphenyl- **50**, des Diphenyl- **51**, des Monophenyl- und des Pyracensystems (s. Abb. 53) ermittelt. Beim Diphenylsystem wurden die jeweiligen Diederwinkel θ (s. Abb. 53 für die Definition von θ) der Phenylringe schrittweise von 80° bis 280° verändert. Dadurch wurden die elektronischen Effekte (Through-bond-Wechselwirkung) aktiviert bzw. deaktiviert. Die maximale Through-bond-Wechselwirkung erfolgte bei 90° und 270° (die Überlappung der π -Orbitale der Phenylringe sowie der σ^* -Orbitale war maximal), minimal war diese bei $\theta = 0^\circ$ und 180° . Um die Through-bond-Wechselwirkung abzuschätzen, wurde die Differenz der Bindungslänge bei den Diederwinkeln 180° und 90° berechnet, um ein Mindestmaß der Bindungsverlängerung durch die Through-bond-Wechselwirkung zu erhalten. Die Bindungsverlängerung beim Diphenylsystem **51** ergab einen Wert von 0.039 \AA , beim Monophenylsystem **53** war das Ergebnis 0.018 \AA , welches der Hälfte der vorherigen Differenz des Diphenylsystems entspricht. Beim Tetraphenylsystem wurde vom vierfachen Wert (0.072 \AA) für die elektronischen Effekte ausgegangen. Die gesamte Bindungsverlängerung des Tetraphenylsystems **50** wurde durch die Differenz der Bindungslänge selbiger und der Bindungslänge des Systems ohne Phenylringe **54** berechnet. Die Differenz (Bindungsverlängerung) des Tetraphenylsystems **50** beträgt 0.178 \AA , folglich erzeugen 40 % elektronische und 60 % sterische Faktoren die längere Bindung.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Gran L. *Medd. Nor. Farm. Selsk.*, **1970**, 12, 173-180.
- [2] http://www.zimbabweflora.co.zw/speciesdata/species.php?species_id=154850, **2009**, mit freundlicher Genehmigung von Bart Wursten.
- [3] a) Saether O., Craik D. J., Campell I. D., Sletten K., Juul J., Norman D. G. *Biochem.* **1994**, 34, 4147-4158; b) Craik D. J., Daly N. L., Bond T., Waine C., *J. Mol. Biol.* **1999**, 294, 1327-1336; c) Gran L., Sandberg F., Sletten K.; *J. Ethnopharmacol.* **2000**, 70, 197-203; d) Jennings C. V., Rosengreen K. J., Daly N. L., Plan M., Stevens J., Scanlon M. J., Waine C., Norman D. G., Anderson M. A., Craik D. J. *Biochem.* **2005**, 44, 851-880.
- [4] Listing J. B. Der Census räumlicher Komplexe oder die Verallgemeinerung des Euler'schen Satzes von den Polyedern, *Abhandlungen der mathematischen Classe der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, vorgetragen am 7. Dez. **1861**, 10, 97-182.
- [5] Möbius A. F. Über die Bestimmung des Inhaltes eines Polyeders, *Berichte über die Verhandlungen der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig*, Sitzung am 27. November **1865**, 17, 31-68.
- [6] Mit freundlicher Genehmigung von R. Herges.
- [7] Fadiman C. *Copernicus*, Springer-Verlag, New York, **1997**.
- [8] Bill M. *Unendliche Schleife 1933-1995 und die Einflächler*, Bentli Verlag, Bern, **2000**.
- [9] Escher M. C., Locher J. L., Broos C. H. A., Coexeter H. S. M. *Die Welt des M. C. Escher*, Manfred Pawlak Verlagsgesellschaft, Herrsching, **1971**.
- [10] a) Davis R. L. *Noninductive Resistor*, AEC-NASA Technical Brief, **1968**, 68-10267; b) <http://www.rexresearch.com/davis/davis.htm>, **2009**.
- [11] Listing J. B. Vorstudien zur Topologie, *Göttinger Studien*, **1847**, 1, 811-875.
- [12] Schleyer P.v. R., Jiao H. *Pure & Appl. Chem.*, **1996**, 2, 209-218.

- [13] Lloyd D., Marschall D. R. *Angew. Chem.* **1972**, 84, 447-488; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, 11, 404-408.
- [14] Lloyd D. *Nonbenzenoid Conjugated Carbocyclic Compounds* (Studies in Organic Chemistry 16), Amsterdam, **1984**.
- [15] Garrat P., Vollhardt P. *Aromatizität*, Stuttgart, Thieme, Stuttgart **1973**.
- [16] Kekulé F. A. *Bull. Soc. Chim.* **1965**, 98-111.
- [17] Kekulé F. A. *Ann.* 137, **1866**, 129-196.
- [18] a) Hückel E. *Z. Z. Phys.* **1931**, 70, 204-286; b) Hückel E. *Z. Z. Phys.* **1932**, 76, 628-648.
- [19] Heilbronner E. *Tetrahedron Lett.* **1964**, 29, 1923-1928.
- [20] Frost A. A., Musulin B. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 572-573.
- [21] Zimmermann H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1564-1565.
- [22] a) Walba D. M., Richards R. M., Haltiwanger R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3219-3221; b) Walba D. M., Homan T. C., Richards R. M., Haltiwanger R. C. *New. J. Chem.* **1993**, 17, 661-681.
- [23] Tanda S., Tsuneta T., Okajima Y., Inagaki K., Yamaya K., Hatakenaka N. *Nature* **2002**, 426, 819-821.
- [24] a) Ajami D., Oeckler O., Simon A., Herges R. *Nature* **2003**, 426, 819-821; b) Ajami D., Hess K., Koehler F., Näther C., Oeckler O., Simon A., Yamamoto C., Okamoto Y., Herges R. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5434-5445.
- [25] Stepień M., Latos-Grażyński L., Sprutta N., Chwalisz P., Szterenberga L., *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8015-8019; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7869-7873.
- [26] Sankar J., Mori S., Saito S., Rath H., Suzuki M., Inokuma Y., Shinokubo H., Kim K. S., Yoon Z. S., Shin J.-Y., Lim J., Matsuzaki Y., Matsushita O., Muranaka A., Kobayashi N., Kim D., Osuka A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13568-13579.
- [27] Tanaka Y., Saito S., Mori S., Aratani N., Shinokubo H., Shibata N., Higuchi Y., Yoon Z. S., Kim K. S., Bum S. B., Park J. K., Kim D., Osuka A. *Angew. Chem.* **2008**, 120, 693-696; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 681-684.

- [28] Park J. K., Yoon Z. S., Yoon M.-C., Kim K. S., Mori S., Shin J.-Y., Osuka A., Kim D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1824-1825.
- [29] Saito S. Shin J.-Y., Lim, J. M., Kim K. S., Kim D., Osuka A. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9803-9806; *Angew. Chem Int. Ed.* **2008**, *47*, 9657-9660.
- [30] Tokuji S., Shin J.-Y., Kim K. S., Lim J.M., Youfu K., Saito S., Kim D., Osuka A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7240-7241.
- [31] Inoue M., Kim K. S., Suzuki M., Lim J. M., Shin J.-Y., Kim D., Osuka A. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6815-6818; *Angew. Chem Int. Ed.* **2009**, *41*, 6687-6690.
- [32] a) Harvey J. D., Ziegler C. J. *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 869-880; b) Chmielewski P. J., Latos-Grażyński L. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2510-2533.
- [33] Mauksch M. *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1999**.
- [34] Katz T. J., Garratt P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5194-5202.
- [35] LaLancette E. A., Benson R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1941-1946.
- [36] Barborak J. C., Su T.-M., Schleyer P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 279-281.
- [37] a) Yakali E. *Dissertation*, Syracuse University, **1973**; b) Anastassiou A. G., Yakali E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 92-93; c) Anastassiou A. G., *Topics in Nonbenzoid Aromatic Chemistry*; Wiley: New York, **1973**, *1*, 18.
- [38] Mauksch M., Gogonea V., Jiao H., Schleyer, P.v. R. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2515-2517; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2395-2397.
- [39] Oth J. F. M., Röttele H., Schörder G. *Tetrahedron Lett.*, **1970**, *1*, 61-66.
- [40] Castro C., Isborn C. N., Karney W. L., Mauksch M., Schleyer P. v. R. *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 3431-3434.
- [41] Braten M. N., Castro C., Herges R., Köhler F., Karney W. L. *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 1532-1535.
- [42] Johnson S. M., Paul I. C. *J. Chem. Soc. B* **1970**, *4*, 643-649.
- [43] Oth J. F. M., Gilles J.-M. *Tetrahedron Lett* **1968**, *83*, 6259-6264.
- [44] Metcalf B. W., Sondheimer F. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 6675-6677.

- [45] Tsuji T., Ohkita M., Kawai H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, 75, 415-433; b). Komarov I. V. *Russ. Chem. Rev.* **2001**, 70, 991-1016.
- [46] a) Kahr B., Engen D. V., Mislow K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8305–8307; b) Mc Bride J. M., *Tetrahedron* **1974**, 30, 2009-2022; c) Hounshell W. D., Dougherty D. A., Hummel J. P., Mislow K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1916-1924; d) Stein M., Winter W., Rieker A. *Angew. Chem.* **1978**, 90, 737–738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 692–694; e) Osawa E., Onuki Y., Mislow K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7475–7479; f) Kahr B., Engen D. V., Mislow K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8305–8307; g) Yannoni N., Kahr B., Mislow K. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6670–6672; h) Arkin C. R., Cowans B., Kahr B. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1500–1503.
- [47] Zavitsas A. A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 897–898.
- [48] Frenette M., Aliaga C., Font-Sanchis E., Scaiano J. C., *Org. Lett.* **2004**, 6, 2579-2582.
- [49] Kammermeier S., Jones P. G., Herges R. *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2834-2836; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1757-1760.
- [50] a) Toda F., Tanaka K., Stein Z., Goldberg I. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1996**, 52, 177–180; b) Toda F., Tanaka K., Watanabe M., Tamura K., Miyahara I., Nakai T., Hirotsu K., *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3102–3105; c) Tanaka K., Takamoto N., Tezuka Y., Kato M., Toda F., *Tetrahedron* **2001**, 57, 3761–3767; d) Toda F., Tanaka K., Takamoto N., *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 7979–7982; e) Baldrige K. K., Kasahara Y., Ogawa K., Siegel J. S., Tanaka K., Toda F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6167–6168.
- [51] Kawai H., Takeda T., Kenshu F., Wakeshima M., Hinatsu Y., Suzuki T. *Chem Eur. J.* **2008**, 14, 5780-5793. b) Kawai H., Takeda T., Fujiwara K., Inabe T., Suzuki T. *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 2256–2260; c) Kawai H., Takeda T., Fujiwara K., Suzuki T. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 8289–8293
- [52] a) Schreiner P. R. *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4295-4297, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4217-4219; b) Lundberg M., Sigbahn P. E. M. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 224103; c)

- Mori-Sanchez P., Cohen A. J., Yang W. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 201102; d) Ball T., Sastry G. N. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7923-7925.
- [53] R. A. King, T. D. Crawford, J. F. Stanton, H. F. Schaefer, III, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10788-10793.
- [54] Köhler F. *Dissertation*, Universität zu Kiel, **2008**.
- [55] HyperChem(TM) Professional 7.51, Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA
- [56] a) Allinger N.L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 8127; b) Allinger N.L., Yuh Y.H. Quantum Chemistry Program Exchange, Bloomington, Indiana, Program No. 395, *Molecular Mechanics*, Burkert, U.; Allinger N.L., ed., ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington, D.C., **1982**; c) Li J., Gallion S., Bender C., Wikstrom H., Allinger, N. L., Flurchick K.M., Teeter, M. M. *J. Comp. Chem.*, **1989**, *10*, 503; d) Lipkowitz K. B., QCPE Bulletin, Indiana University, **1992**, *12*, 1.
- [57] a) Stewart J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 221-264; b) Stewart J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209-220.
- [58] Gaussian 03, Revision B.04, Frisch M.J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E, Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery Jr. J. A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Zakrzewski K., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B, Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C. and Pople J. A., Gaussian, Inc., Pittsburgh Pa, **2003**.

- [59] a) Kang J. K., Musgrave C. B. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 11040-11051; b) Senosiain J. P., Han J. H., Musgrave, C. B.; Golden; D. M. *Faraday Discuss.*, **2001**, 119, 173-189; c) The KMLYP functional was specified by including the following keywords in the *Gaussian 03* input files: BLYP iop(3/76=1000005570) iop(3/77=0000004430) iop(3/78=0448010000).
- [60] a) Becke A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5642; b) Lee C., Yang W., Parr E. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789.
- [61] a) Becke A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372-1377; b) Miehlich B., Savin A., Stoll H., Preuss H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200-206.
- [62] a) Hariharan P. C., Pople J. A. *Theor.Chim. Acta* **1973**, 28, 213-222; b) Hehre W. J., Dichtfield, R., Pople J. A., *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257-2261; c) Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A., *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650-654; d) Frisch M. J. Pople J. A., Binkley J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 3265-3269.
- [63] a) Wodrich M. D., Corminboeuf C., Schleyer P. v. R. *Org Lett.* **2006**, 8, 3631-3634; b) Grimme S. *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4571-4575; *Angew. Chem. Int Ed.* **2006**, 45, 4460-4464.
- [64] Schreiner P. R., Fokin A.A., Pascal R. A., Meijere A. de *Org. Lett.* **2006**, 8, 3635-3638.
- [65] Wannere C. S., Schleyer P. v. R. *Org Lett.* **2003**, 5, 865-868.
- [66] a) Perdew J. P.; Wang Y. *Phys. Re. B* **1992**, 45, 13244-13249; b) Adamo C., Barone V. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 664-675; c) Becke A. D *J. Chem. Phys.* 1996, 104, 1040-1046.
- [67] a) Zhao Y., Truhlar D. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 6908-6918; b) Wodrich M. D., Corminboeuf C., Schleyer P.v. R. *Org Lett.* **2006**, 8, 3631-3634; c) The MPWB1K functional was specified by including the following keywords in the *Gaussian 03* input files: mpwb95 iop(3/76=0560004400).
- [68] a) Grimme S. *J. J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 03410/1-034108/16; b) Nesse, F., Schwabe T., Grimme S. *Phys. Chem. Chem Phys.* **2007**, 1269, 12415/1-124115/15.

- [69] a) Lundberg M., Siegbahn P.E. M. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 224103; b) Bally T., Sastry G.N. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 7923-7925; c) Mori-Sanchez P., Cohen A.J., Yang W. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 201102/1-201102/4; d) King R. A., Crawford T. D., Stanton J. F., SchaeferIII H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10788–10793; e) Wannere C. S., Sattelmeyer K. W., SchaeferIII H. F., Schleyer P. v. R. *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4296–4302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4200–4206.
- [70] Grimme S. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9095-9102.
- [71] a) Weigend F., Ahlrichs R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297-3305.
- [72] a) Weigend F, Häser M. *Theor Chem Acc.* **1997**, 97, 331-340. b) Neese F, Wennmohs F., Hansen A., Becker U. *Chem Phys.* **2009**, 356, 98-109. c) Neese F. *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 1740-1747. d) Whitten J. L. *J. Chem Phys.* **1973**, 58, 4496.4501; e) Dunlap B. I., Conolly J. W. D., Sabin J. R. *Chem. Phys.* **1979**, 71, 3396-3402.
- [73] a) Bartlett R. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1697; b) Raghavachari K., Trucks G. W., Pople J. A., Gordon M. Head *Chem. Lett.* **1989**, 157, 479-483; c) Scuseria G. E. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 176, 27-35.
- [74] a) Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007-1023; b) Woon, D. E.; Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1358-1371; c) Kendall, R. A.; Dunning Jr., T. H.; Harrison R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796-6806.
- [75] a) Chang G., Guida W. C., Still W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4379-1386; b) Kunz R. W. *Molecular Modelling*, Teubner-Verlag, Stuttgart, **1997**; c) Jensen F. *Introduction to computational chemistry*, Wiley VCH, Weinheim, **2008**.
- [76] a) Pemperton R. P., Mc Shane, C. M., Castro C., Karney W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16692-16700; b) Moll J. F., Pemberton Ryan P., Gutierrez M. G. Castro C., Karney W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 274-275.
- [77] Julg A., François P. *Theor. Chim. Acta* **1967**, 7, 249-259.
- [78] Krygowski B. T. M., Cyranski M. K. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1385-1419.
- [79] a) Kruszewski J., Krygowski T. M. *Tetrahedron Lett* **1972**, 36, 3839-3842; b) Krygowski T.M., Cyranski M. *Tetrahedron*, **1996**, 52, 1713-1722.

- [80] Neus, J. *Aromatizität: Geschichte und mathematische Analyse eines fundamentalen chemischen Begriffs*, Karlsruhe, **2002**, 58-59.
- [81] Wedler G. *Lehrbuch der Physikalische Chemie*, Wiley, Weinheim, **1997**.
- [82] Schleyer P. v. R., Maerker C., Dransfeld A., Jiao H., Hommes N. J. R. v. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318.
- [83] a) Schleyer P. v. R., Manoharan M., Wang Z., Kiran B, Jiao H., Puchta R., Hommes N. J. R. v. E. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2465-2468; b) Günther H., *NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*, 2nd ed.; Wiley; Chichester, **1995**; c) Martin N. H. Brown D. *Int. J. Mol. Sci.* **2000**, *1*, 84 und zitierte Referenzen; d) Wannere C. S., Schleyer P. v. R. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 605-608;
- [84] Adams C.C, *Das Knotenbuch: Einführung in die mathematische Theorie der Knoten*, Spektrum, Akad. Ver., Heidelberg; Berlin; Oxford; **1995**. 29-34 und 189-197.
- [85] Herges R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4820-4842.
- [86] a) White J. H. *Am. J. Math.* **1969**, *91*, 693–728; b) Călugăreanu G. *Czech. Math. J.* **1961**, *11*, 588–625; c) Fuller F. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1971**, *68*, 815–819; d) Pohl W., *Indiana Univ. Math. J.* **1968**, *17*, 975–985.
- [87] Fowler P, Rzepa H. S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1775-1777.
- [88] Martin-Santamaria S., Rzepa H. S. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **2000**, 2378-2381.
- [89] Wannere C. S., Rzepa H. S., Rinderspacher C., Paul A., Allan C. S. M., Schaefer III H. F., Schleyer P. v. R. *J. Phys. Chem A* **2009**, *113*, 11619-11629.
- [90] Mohebbi A. *Dissertation*, Universität zu Kiel, **2008**.

7 Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

Ar	Aryl
CBS	Complete Basis Set Extrapolation
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
Et	Ethyl
FC	Frozen-Core
GGA	generalized gradient approximation
HF	Hartree-Fock
HPE	Hexaphenylethan
Me	Methyl
PES	Potentialhyperfläche
RI	Resolution-of-the-identity
SP	Singlepointberechnung
ZPE	Zero-point-corrections

Lebenslauf

Eva-Katrin Mucke

geboren am 05. August 1979 in Brunsbüttel,

Staatsangehörigkeit : deutsch

Familienstand: ledig

Schulausbildung

09/1986-07/1990 Brutkampgrundschule Albersdorf

09/1990-06/2000 Meldorfer Gelehrtenschule

Hochschulausbildung

10/2000-06/2001 Studiengang Diplom-Informatik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

10/2001-07/2007 Studiengang höheres Lehramt Biologie und Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

02/2007-04/2007 Staatsexamensarbeit am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. U. Lüning:
Eine theoretische Untersuchung über den Einfluss des dualen Orbital Effektes auf die Regioselektivität bei intramolekularen Additionen von Silylradikalen an Carbonyl- und Imin- π -Bindungen

07/2007 Staatsexamensprüfung

09/2007- Promotion am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. R. Herges:
Theoretische Untersuchungen von topologischen und geometrischen Besonderheiten bei Kohlenwasserstoffen

Tätigkeiten

03/2001-04/2003 Callcenter-Agentin bei Freenet.de

03/2004-03/2005 wiss. Hilfskraft, Anorganisches Institut, Betreuung des anorganisch- und organisch-chemischen Praktikums für Mediziner sowie Agrarwissenschaftler und Ökotropologen

07/2007-06/2010 wiss. Assistentin am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie, Betreuung des organisch-chemischen Grundpraktikums, den Intensivkurs in Computerchemie, den Ergänzungskurs zum organisch-chemischen Praktikum für Fortgeschrittene, Teil 3 sowie das Computerchemiepraktikum MNF-chem2004C.

Auslandsaufenthalt

02/2006-07/2006 Studium an der University of Melbourne, im Arbeitskreis
Lecturer Dr. U. Wille

Veröffentlichungen

Wille U., Mucke E. *Chem. Lett.* **2007**, 36, 300-301.

Wille U., Jeremy C.-S., Mucke E. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 5821-5830.

Bucher G., Grimme S., Huehnerbein R., Auer A., Mucke E., Köhler F.,
Siegwarth J., Herges, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9971-9974.

Takeda T., Kawai H., Herges R., Mucke E., Sawai Y., Murakoshi K.,
Fujiwara K., Suzuki T. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 3693-3697.

Mucke E., Köhler F., Herges R. *Org. Lett.* **2010**, 12, 1708-1711.

Mohebbi A. R., Mucke E., Schaller G. R., Köhler F., Sönnichsen F. D., Ernst
L., Näther C., Herges R. *Chem Eur. J.* **2010**, accepted.

Mucke E., Schönborn B., Köhler F., Herges R. *J. Org. Chem.*, **2010**, accepted.

Poster

06/2006 Free Radical Winter Carnival, Canberra, Australien

07/2006 Organic Free Radicals Conference, Bergen, Norwegen

Interessen und soziales Engagement

11/2008- Präsidentin des Landesverbandes Tischfußball Schleswig-
Holstein (ehrenamtlich)

10/2008- Trainerin für Tischfußball im Hochschulsport an der Christian-
Albrechts-Universität zu Kiel

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Arbeit wurde von mir nicht an anderer Stelle eingereicht. Dies ist mein erster Promotionsversuch.

Kiel, 04.07.2010